

536, 964
10/536964

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/035646 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/08,
18/12, 18/34, 18/42, 18/62, 18/66, 18/67, 18/76, 18/80,
C08F 290/14, C09D 175/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/003418

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Oktober 2003 (13.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 47 848.1 14. Oktober 2002 (14.10.2002) DE
102 47 846.5 14. Oktober 2002 (14.10.2002) DE
102 47 845.7 14. Oktober 2002 (14.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BOLLIG & KEMPER GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Vitalisstrasse 114, 50827 Köln (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Horst
[DE/DE]; Anemonenweg 20, 51069 Köln (DE).

(74) Anwalt: DUNKELBERG, Oliver; Brandenburg, Dunkel-
berg & Franke Partnerschaft Patentanwälte, Düsseldorfer
Landstrasse 249-251, 47259 Duisburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: EMULSIFIER-FREE MICROGEL

(54) Bezeichnung: EMULGATORFREIES MIKROGEL

(57) Abstract: The invention relates to an emulsifier-free microgel dispersion and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Emulgatorfreie Mikrogeldispersion und deren Verwendung.

WO 2004/035646 A1

„Emulgatorfreies Mikrogel“

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mikrogel sowie dessen Verwendung in einer Mehrschichtlackierung, insbesondere bei der Serienlackierung von Automobilrohkarosserien.

10 Für die Serienlackierung von Automobilrohkarosserien wird im allgemeinen eine Mehrschichtlackierung aus insgesamt vier voneinander unterschiedlichen Schichten (Vierschichtaufbau) verwendet, wobei diese vier Schichten nacheinander in getrennten Lackieranlagen aufgetragen werden:

Die erste, direkt auf dem Autoblech befindliche Schicht ist eine elektrophoretisch aufgetragene Schicht (Electrocoatschicht, KTL-Schicht), die durch Elektro-Tauchlackierung - hauptsächlich kathodische Tauchlackierung (KTL) - zwecks Korrosionsschutz
15 aufgebracht und anschließend eingebrannt wird.

Die zweite, auf der Electrocoatschicht befindliche und etwa 30 bis 40 µm dicke Schicht ist eine sogenannte Füllerschicht, die einerseits Schutz gegen mechanische Angriffe (Steinschlagschutzfunktion) bietet, andererseits einen ausreichenden Decklackstand gewährleistet, d.h. die rauhe Oberfläche der Rohkarosserie für die nachfolgende
20 Decklackierung glättet und kleinere Unebenheiten ausfüllt. Die zur Herstellung dieser Füllerschicht verwendeten Lacke enthalten neben Bindemitteln auch Pigmente. Dabei hat die Benetzbarkeit der verwendeten Pigmente einen Einfluss auf den Decklackstand der gesamten Mehrschichtlackierung und auch auf den Glanz der Füllerschicht, wie er
25 von einigen Automobilherstellern gefordert wird. Die Füllerschicht wird größtenteils durch Applikation mit elektrostatischen Hochrotationsglocken und anschließendem Einbrennvorgang bei Temperaturen über 130 °C erzeugt.

Die dritte, auf der Füllerschicht befindliche Schicht ist die Basislackschicht, die durch entsprechende Pigmente der Karosserie die gewünschte Farbe gibt. Der Basislack
30 wird im herkömmlichen Spritzverfahren aufgetragen. Die Schichtdicke dieser herkömmlichen Basislackschicht liegt je nach Farbton zwischen etwa 12 bis 25 µm. Meistens wird diese Schicht, besonders bei Metallic-Effektlacken, in zwei Verfahrensschritten aufgebracht. In einem ersten Schritt erfolgt die Auftragung mittels elektrostatischer Hochrotationsglocken, gefolgt von einem zweiten Auftrag mittels pneumatischer
35 Zerstäubung. Diese Schicht wird (bei Verwendung von wässrigem Basislack) mit Infrarotstrahlern und/oder durch Warmluftkonvektion zwischengetrocknet.

Die vierte und oberste, auf der Basislackschicht befindliche Schicht ist die Klarlackschicht, die meistens in einem Auftrag durch elektrostatische Hochrotationsglocken

aufgetragen wird. Sie verleiht der Karosserie den gewünschten Glanz und schützt den Basislack vor Umwelteinflüssen (UV-Strahlung, Salzwasser, etc.).

Anschließend werden die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam eingebrannt.

5

An einen in dieser Mehrschichtlackierung einsetzbaren wasserverdünnbaren Basislack bzw. einer daraus hergestellten Basislackschicht werden neben der farbgebenden Eigenschaft noch weitere, wesentliche Anforderungen gestellt:

10 Zum einen muss die Basislackschicht in ausgehärtetem Zustand zu einer optimalen Ausrichtung der als Effektpigmente verwendeten Aluminiumflakes führen. Diese unter dem Begriff „Flip/Flop-Effekt“ bekannte Eigenschaft ist für jede Metalllackierung von entscheidender Bedeutung. Ein besonders guter „Flip/Flop-Effekt“ wird dann erreicht, wenn die plättchenförmigen Effektpigmente möglichst gleichmäßig in einem flachen Winkel zur Lackschicht ausgerichtet sind.

15

Darüber hinaus muss die Basislackschicht eine genau definierte Haftung zu den unter und über ihr befindlichen Lackschichten aufweisen. Damit hat der Basislack den entscheidenden Einfluss auf die Steinschlagbeständigkeit der resultierenden Mehrschichtlackierung von Automobilserienkarosserien. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Steinschlagbeständigkeit ein sogenanntes „k.o.-Kriterium“ ist, d.h. dass nur solche Mehrschichtlackierungen im Produktionsbetrieb eingesetzt werden dürfen, die zuvor den Steinschlagtest nach VDA bestanden haben. Dieser Test ist dann bestanden, wenn die fertige Mehrschichtlackierung bei einer genau definierten mechanischen Belastung Abplatzungen aufweist, die eine bestimmte Fläche nicht überschreiten und die auf eine Abtrennung der Basislackschicht von der darunter befindlichen Füllerschicht zurückzuführen sind. Folglich muss die Haftung der Basislackschicht so eingestellt werden, dass sie einerseits hoch genug ist, damit sich die Klarlackschicht nicht von ihr löst, dennoch aber so niedrig ist, um die Füllerschicht bei Steinschlag nicht mitzureißen, was ansonsten zu erheblichen Korrosionsschäden an der Automobilkarosserie führen würde.

20

30 Zum anderen muss der Basislack eine gute Verarbeitbarkeit aufweisen. Dass bedeutet, dass möglichst in einem Spritzauftrag eine so hohe Schichtdicke erzielt werden kann, dass eine ausreichende Farbdeckung sichergestellt ist. Werden für den stark deckenden Farbton Schwarz lediglich 17 µm Dicke der Basislackschicht für eine ausreichende Farbdeckung benötigt, so sind es für den weniger deckenden Farbton Weiß mindestens 45 µm. Eine solche Schichtdicke mit einem Spritzvorgang aufzutragen ist immer noch ein erhebliches Problem, da die rheologischen Eigenschaften des wasserverdünnbaren Basislacks entsprechend vorhanden sein müssen.

35

Bei Basislacken mit Metalliceffektpigmenten ist die zuvor beschriebene Problematik, d.h. bei einer üblichen Schichtdicke von etwa 18 µm eine ausreichende Standsicherheit zu gewährleisten, besonders deutlich. Ein in diesem Zusammenhang besonders kritischer Farbton ist Silbermetallic.

5

Unter dem Begriff "rheologische Eigenschaften" wird verstanden, dass der Lack einerseits beim Spritzvorgang, also bei hohen Schergeschwindigkeiten, eine so niedrige Viskosität hat, dass er leicht zerstäubt werden kann, und andererseits beim Auftreffen auf dem Substrat, also bei niedrigen Schergeschwindigkeiten, eine so hohe Viskosität hat, dass er genügend standfest ist und keine Läuferbildung zeigt. Je höher die Schichtdicke sein soll, um so größer ist das Problem, diese widersprüchlichen Eigenschaften zu vereinigen. Auch die Ausbildung eines ausgeprägten Metallic-Effektes hängt mit diesen Eigenschaften zusammen.

10

Diese grundsätzliche Problematik ist wohl auch der Grund, warum eine Vielzahl von Druckschriften sich mit speziell abgestimmten Bindemittelsystemen oder auch mit speziellen Additiven für wasserverdünnbare Basislacke beschäftigt.

15

Zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften und zur besseren Ausbildung des Metallic-Effektes werden besondere Additive beschrieben (EP-0 281 936). Hierbei handelt es sich um spezielle Schichtsilikate, die beträchtliche Mengen an Alkali- oder Erdalkalitionen enthalten. Diese Ionen führen oft wegen ihrer wasseranziehenden Wirkung zu einer schlechten Schweißwasserbeständigkeit im Gesamtaufbau einer Automobilbeschichtung.

20

Daher ist es ein Bestreben der Lackhersteller, solche Additive nach Möglichkeit zu vermeiden und als Bindemittel solche Polymere zu verwenden, die die gewünschten Eigenschaften von sich aus mitbringen, sogenannte "maßgeschneiderte" Polymere.

25

Einer der wichtigsten Vertreter dieser Spezies sind in wässriger Dispersion vorliegende vernetzte Polymermikroteilchen oder auch kurz „Mikrogele“ genannt.

30

Der Zusatz von Mikrogele bewirkt nicht nur eine Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, sondern hat auch einen erheblichen Einfluss auf die Standsicherheit des aufzutragenden Lacks, der Ausrichtung der Effektpigmente und die Haftung des Basislacks auf der darunter befindlichen Füllerschicht und somit einen entscheidenden Einfluss auf die Steinschlagbeständigkeit der Mehrschichtlackierung. Allerdings ist festzustellen, dass durch den Zusatz von Mikrogele nicht alle der zuvor genannten Eigenschaften positiv beeinflusst werden;

35

Besondere Mikrogele sind aus der EP 0 030 439 B1 und der EP 0 242 235 A1 bekannt. Die dort als vorteilhaft auch für Metallic-Lackierungen beschriebene wässrige Mikrogele-Dispersionen sind jedoch keine vollständig vernetzten Mikrogele sondern gehören zu den sogenannten „Core/Shell“- oder auch als „Kern/Schale“- bezeichneten Mikrogele.

5 Unter dem Begriff „Core/Shell-Struktur“ wird verstanden, dass das Polymerteilchen im wesentlichen aus zwei verschiedenen Bereichen aufgebaut ist: Der innere Bereich (Core) wird von einem äußeren Bereich (Shell) umgeben, wobei diese Bereiche eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung haben und daraus resultierend auch unterschiedliche physikalische Eigenschaften.

10 Der Kern dieses Mikrogeles ist erhältlich aus einer Mischung, die neben monofunktionellen Monomeren auch difunktionelle Monomere enthält. Die Vernetzung erfolgt unter Verwendung eines Emulgators. Anschließend wird dieses so vernetzte Mikroteilchen gemäß der EP 0 030 439 B1 mit einer Schicht aus nicht vernetztem Acrylpolymer überzogen und gepropft. Entsprechend der EP 0 242 235 A1 wird das vernetzte Mikro-
15 teilchen mit einer Schicht aus polymerisierbaren aromatischen Verbindungen überzogen.

Ferner ist in der EP 0 030 439 B1 beschrieben, die in wässriger Dispersion vorliegenden Mikrogele in eine nicht wässrige Phase zu überführen und für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen zu verwenden.

20

Auch aus der EP 0 038 127 B1, EP 0 029 637 A1 und der GB 2 159 161 A sind Mikrogele bekannt, die erhältlich sind durch Polymerisation geeigneter Monomere in Gegenwart eines Emulgators, beispielsweise N,N-Bis(hydroxyethyl)taurin.

Unter dem Begriff „Emulgator“ sind solche Verbindungen zu verstehen, die sowohl einen hydrophilen als auch einen hydrophoben Rest aufweisen. Emulgatoren bewirken eine Stabilisierung von Emulsionen, d.h. von dispersen Systemen von zwei nicht oder nur teilweise miteinander mischbaren Flüssigkeiten oder Phasen, von denen die eine in der anderen fein zerteilt ist. Eine weitergehende Definition solcher Verbindungen wird z.B. in „Römpps Chemie Lexikon“ (Bd. 2, 8. Auflage, 1981, S. 1126-1127) gegeben.

30 Generell unterscheidet man zwischen ionischen, nicht-ionischen und amphoteren Emulgatoren. Für farbgebende Beschichtungszusammensetzungen werden Emulgatoren verwendet, die als hydrophilen Rest eine von Sulfonsäure stammende Gruppe und als hydrophoben Rest einen länger-kettigen Fettalkylrest aufweisen.

Ein wesentlicher Nachteil der unter Verwendung eines Emulgators hergestellten Mikrogele besteht in dem Verbleib des Emulgators im fertigen Mikrogele, da letzteres, beispielsweise aufgrund der im Emulgator vorhandenen schwefelhaltigen Gruppierungen (Sulfonsäuregruppen), so für eine Vielzahl von Anwendungen nur mit erheblichen Nachteilen eingesetzt werden kann. So haben solche Mikrogele aufgrund des in ihnen enthaltenen Emulgators nachteilige Eigenschaften, beispielsweise im Hinblick auf de-

ren Verwendung in wasserverdünnbaren Basislacken in der Automobilindustrie, insbesondere hinsichtlich der Wasserlagerung und Schwitzwasserbeständigkeit.

5 Des weiteren sind aus der DE 36 06 513 C2 Mikrogele bekannt, die aus einer Polyesterkomponente und einer teilweise verkappten Isocyanatkomponente zunächst im organischen Lösungsmittel hergestellt werden. Anschließend wird das organische Lösungsmittel abdestilliert und ein Lösungsmittelwechsel zu einer Dispersion in Wasser vorgenommen.

10 Nachteilig an den so erhältlichen Mikrogelen ist jedoch, dass bei deren Verwendung in Beschichtungszusammensetzungen keine reproduzierbaren Ergebnisse in bezug auf Festkörperkonzentration und Eigenschaftsniveau erhalten werden, was einen industriellen Einsatz ausschließt.

15 Darüber hinaus werden auch in der DE 41 22 266 A1 Polymere beschrieben, die zur Herstellung von Basislacken und Klebstoffen verwendet werden können. Dabei sind die resultierenden Polymerteilchen filmbildend und nicht im einem solchen Maße vernetzt, als dass sie die von der Automobilindustrie geforderten Anforderungen in Bezug auf die Aluminiumorientierung und die Standsicherheit gewährleisten könnten.

20 Weiterhin sind aus der US 6 462 139 B1 filmbildende Zusammenstzungen bekannt, die zur Herstellung von Klarlacken und Basislacken eingesetzt werden. Die dort offenbarten Polymermikroteilchen werden erst nachträglich mit einem Vernetzer umgesetzt, der entweder blockierte Isocyanatgruppen oder ein Aminoplastharz enthält. Bei den hier beschriebenen Mikrogelen ist es allerdings notwendig, einen Dispergierungsschritt
25 über Microfluidiser durchzuführen, da man ansonsten keine stabile Dispersion in Wasser erzielen kann.

Auch die EP 0 502 934 beschreibt eine Mikrogeldispersion. Diese dient sowohl zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, als auch zur Erhöhung der Gasungsstabilität von wässrigen Metallicbasislacken. Die Herstellung dieser Mikrogeldispersionen erfolgt durch eine einstufige Polykondensation eines Polyesterpolyols mit einem
30 Aminoplastharz (Melaminharz) in wässriger Phase.

Die Verwendung dieses Mikrogels in Basislacken bei der Lackierung von Automobilkarosserien hat aber den Nachteil, dass die Haftung zwischen der Basislack-
35 schicht und einer darauf befindlichen, aus einem Pulverklarlack oder einer Pulverklarlackslurry aufgetragenen Klarlackschicht nicht den von der Automobilindustrie vorgeschriebenen Anforderungen entspricht.

Ferner sind aus der DE 195 04 015 A1 Mikrogele bekannt, die durch Polymerisation einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung (Polyacrylat) mit mindestens einer

ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters hergestellt werden. Der Polyester wirkt hierbei als Emulgator und Stabilisator.

Diese Mikrogele haben den Nachteil, dass die rheologischen Eigenschaften dieser Lacke nicht mehr den gesteigerten Anforderungen der Automobilindustrie entsprechen.

5 Dies zeigt sich besonders deutlich hinsichtlich der Anforderungen an die Viskosität einerseits und an die Standsicherheit andererseits.

So ist es unter Verwendung dieser Mikrogele nicht möglich, einen wässrigen Basislack bereitzustellen, der bei einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s^{-1} eine Viskosität von maximal $120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ hat und dabei so standfest ist, dass die notwendigen Schichtdicken von $20 - 30 \text{ }\mu\text{m}$ (in Abhängigkeit des jeweiligen Farbtons auch geringer oder höher) läuferfrei erreicht werden.

Des weiteren sind in der WO 00/63265 und der WO 00/63266 Mikrogele bekannt, die aus einem mehrstufigen Polymerisationsverfahren erhältlich sind, wobei in einem ersten Schritt eine Polymerisation von ethylenisch monofunktionellen Verbindungen mit ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindungen in Gegenwart eines Polyesterpolyols, Polyurethans und/oder Polyacrylats durchgeführt wird. Als letzter Schritt wird das so erhaltene Produkt mit einem Vernetzer umgesetzt, so dass ein vollständig vernetztes Mikrogel erhalten wird. Dieses vollständig vernetzte Mikrogel wird dann Bindemittelformulierungen zugesetzt, die zwingend ein vernetzbares Bindemittel enthalten. Bei der Ausbildung des fertigen Lackfilms, beispielsweise unter Einbrennbedingung, wird dann das Bindemittel vernetzt – das der Bindemittelformulierung hinzugegebene Mikrogel kann aufgrund fehlender Funktionalitäten an dieser Vernetzung nicht teilnehmen.

25 Ein Problem bei der Verwendung dieser nachträglich vernetzten Mikrogele ist, dass wasserverdünnbare Basislacke, die diese Mikrogele enthalten, auf Substraten aus Kunststoff keine ausreichende Haftung zeigen, um ohne Zwischen- oder Haftgrundschicht direkt auf eine Kunststoffoberfläche, beispielsweise auf Stoßfängern von Automobilen, lackiert zu werden.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines wasserverdünnbaren Mikrogels, das in wasserverdünnbaren Basislacken, insbesondere für die Automobilindustrie, eingesetzt werden kann. Die daraus erhältlichen Mehrschichtlackierungen sollen die zuvor beschriebenen Nachteile des Standes der Technik überwinden, insbesondere soll die farbgebende Schicht eine ausreichende Haftung auf Kunststoffsubstraten aufweisen und das Gesamteigenschaftsniveau der fertigen Mehrschichtlackierung soll den hohen Anforderungen der Automobilhersteller (insbesondere in Hinblick auf Appearance und Steinschlagbeständigkeit) genügen.

Darüber hinaus soll dieses Mikrogel insbesondere mit Bindemittelsystemen auf Basis von Polyurethanen und/oder Polyacrylaten gut kompatibel sein und besonders hochwertige Beschichtungen ergeben.

5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch intermolekulare oder intramolekulare Vernetzung in wässrigem Medium eines Präpolymers, wobei das Präpolymer

- mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen;
- mindestens drei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom;
- im Backbone des Präpolymers mindestens ein aus einem Triol, Polyol, linearen und/oder verzweigten Polyesterpolyol stammendes Segment; und
- mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe

10

15

aufweist und wobei bei der intermolekularen oder intramolekularen Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

20

Diese Aufgabe wird ebenso gelöst durch eine emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch intermolekulare oder intramolekulare Vernetzung in wässrigem Medium eines Präpolymers, wobei das Präpolymer

- mindestens drei verkappte NCO-Gruppen;
- mindestens zwei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen aktiven Wasserstoffatom;
- im Backbone des Präpolymers mindestens ein aus einem Triol, Polyol, linearen und/oder verzweigten Polyesterpolyol stammendes Segment; und
- mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe

25

30

aufweist und wobei bei der intermolekularen oder intramolekularen Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

35

Die erfindungsgemäßen emulgatorfreien Mikrogeldispersionen sind wässrig, verleihen Beschichtungszusammensetzungen, die diese emulgatorfreie Mikrogeldispersionen enthalten, eine erhöhte Strukturviskosität, so dass eine ausreichende Standsicherheit bei der Applikation gewährleistet ist, wobei die resultierenden Beschichtungszusammensetzungen sowohl chemisch als auch physikalisch härtbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet die Eigenschaft "wässrig", dass die erfindungsgemäßen Dispersionen keine oder nur untergeordnete Mengen an organischen Lösemitteln enthalten. Untergeordnete Mengen sind solche Mengen, die die wässrige Natur der erfindungsgemäßen Dispersionen nicht zerstören.

5 Die Eigenschaft "strukturviskos" bedeutet, dass Beschichtungszusammensetzungen, die diese emulgatorfreie Mikrogeldispersionen enthalten, eine bei höheren Schubspannungen oder höherem Geschwindigkeitsgefälle kleiner ist als bei niedrigen Werten (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 546, "Strukturviskosität").

10 Diese Strukturviskosität ist zeitunabhängig. Diese Zeitunabhängigkeit bedeutet, dass der Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit sowohl bei zunehmender Schergeschwindigkeit als auch bei abnehmender Schergeschwindigkeit identisch ist.

Dieses strukturviskose Verhalten trägt einerseits den Bedürfnissen der Spritzapplika-
15 tion und andererseits auch den Erfordernissen hinsichtlich Lager- und Absetzstabilität Rechnung:

Im bewegten Zustand, wie beispielsweise beim Umpumpen einer Beschichtungszusammensetzung, die die erfindungsgemäßen Mikrogele enthält, in der Ringleitung der Lackieranlage und beim Versprühen, nimmt die Beschichtungszusammensetzung
20 einen niederviskosen Zustand ein, der eine gute Verarbeitbarkeit gewährleistet. Ohne Scherbeanspruchung hingegen steigt die Viskosität an und gewährleistet auf diese Weise, dass die bereits auf der Substratoberfläche befindliche Beschichtungszusammensetzung eine verringerte Neigung zum Abfließen an senkrechten Flächen zeigt ("Läuferbildung"). In gleicher Weise führt die höhere Viskosität im unbewegten Zu-
25 stand, wie etwa bei der Lagerung, dazu, dass ein Absetzen von gegebenenfalls vorhandenen festen Bestandteilen wie Pigmenten größtenteils verhindert wird oder ein Wiederaufrühren der während der Lagerzeit nur schwach abgesetzten festen Bestandteilen gewährleistet ist.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "physikalische Härtung" die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch Verfilmung durch Lösemittelabgabe aus dem Beschichtungsstoff, wobei die Verknüpfung innerhalb der Beschichtung über Schlaufenbildung der Polymermoleküle filmbildende Komponenten oder der Bindemittel (zu dem Begriff vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben,
35 Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Bindemittel", Seiten 73 und 74) erfolgt, nicht jedoch bei den erfindungsgemäßen Mikrogelen. Oder aber die Verfilmung erfolgt über die Koaleszenz von Bindemittelteilchen (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", Seiten 274 und 275). Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenen-

falls kann die physikalische Härtung durch Hitze oder durch Einwirkung aktinischer Strahlung unterstützt werden.

- 5 Im Gegensatz dazu bedeutet der Begriff "chemische Härtung" die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch chemische Reaktion (s. „Härtung von Kunststoffen“ in Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl., 1983, S. 1602 f.).

Üblicherweise wird die chemische Härtung durch Luftsauerstoff oder durch Vernetzungsmittel erreicht.

- 10 Bei dem für die vorliegende Erfindung verwendeten Polyesterpolyol handelt es sich um eine Verbindung, die erhältlich ist aus der Polykondensation von mindestens einem der zuvor beschriebenen Diole oder Polyole mit mindestens einer Polycarbonsäure oder deren Anhydrid.

- 15 Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

- Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, von denen Isophthalsäure und Trimellithsäureanhydrid vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

- 20 Beispiele für geeignete acyclische, aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure oder Dimerfettsäuren oder Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

- 25 Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

- 30 Geeignet sind auch die umesterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen.

Als Diole sind 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

- 10 Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(CO-(CHR)_m-CH_2-O)-$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält
- 15 mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

- Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoffe sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propan-
20 diol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ϵ -Caprolacton mit nie-
25 dermolekularen Diolen hergestellt werden.

- Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000. Gut geeignete Polyetherpolyole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel $H-(O-(CHR)_o)_pOH$, wobei der Substituent R = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden li-
30 neare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

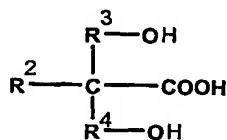
- 35 Die Polyetherdiole sollen einerseits keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane in Wasser anquellen. Andererseits können sie in Mengen verwendet werden, welche die nichtionische Stabilisierung der Polyurethane gewährleistet.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Poly(meth)acrylatdiole, Polycarbonatdiole oder Polyolefinpolyole wie POLYTAIL® der Firma Mitsubishi Chemical Group.

Unter der Bezeichnung „mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe“ werden solche Gruppen und/oder Segmente verstanden, die in wässriger Umgebung durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können. Durch Wahl der Art und der Menge solcher Gruppen kann die Säurezahl des Polymers und darüber die Säurezahl des resultierenden Mikrogels eingestellt werden.

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen, die in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

Insbesondere stammen die funktionellen Gruppen, die in Anionen überführt werden können, aus Verbindungen, Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure, Dihydroxybenzoesäure, Dihydroxy-Cyclohexanmonocarbonsäure und 2,2-Dialkylolalkansäuren der Formel



in der R² ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen darstellt, R³ und R⁴ unabhängig voneinander jeweils lineare oder verzweigte Alkylengruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt –CH₂–, darstellen. Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugten Dihydroxyalkansäuren sind 2,2-Dimethylolpropionsäure und 9,10-Dihydroxystearinsäure.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen sind Ammoniak oder Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, 2-Aminomethylpropanol, Dimethylisopropylamin, Dimethylisopropanolamin oder Triethanolamin. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin und/oder Triethylamin eingesetzt.

Unter dem Begriff „Neutralisieren“ wird verstanden, dass – bezogen auf das eingesetzte Neutralisationsmittel – ein theoretisch berechneter Neutralisationsgrad von mindestens 50 % eingestellt wird.

Der theoretisch zu bestimmende Neutralisationsgrad NG lässt sich nach folgender Formel errechnen:

$$\text{NG (in \%)} = \frac{M \text{ Neutralisierungsmittel (in g)} * 5.610.000}{(\text{SZ d. zu neutr. Festharzes} * M \text{ d. zu neutr. Festharzes (in g)} * \text{MGW des Neutralisierungsmittels})}$$

5

Unter dem Begriff „Polyisocyanat“ wird hier und im folgenden eine Verbindung verstanden, die mindestens zwei NCO-Gruppen aufweist. Folglich fallen unter diese Definition auch Diisocyanate.

10

Unter der Bezeichnung „aktives Wasserstoffatom“ werden hier und im folgenden solche Wasserstoffatome verstanden, die unter den in der Polyurethanchemie üblichen Reaktionsbedingungen mit nicht verkappten NCO-Gruppen unter Bildung von Urethan- bzw. Harnstoffbindungen reagieren.

15

Bei dem mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom handelt es sich folglich um ein aus einer NH-Gruppe und/oder eine NH₂-Gruppe stammendes Wasserstoffatom.

Sofern ein solches, aktives Wasserstoffatom nicht an ein Stickstoffatom gebunden ist, stammt diese vorzugsweise aus einer OH-Gruppe.

20

Die für mindestens eine der Ausgangsverbindungen zwingenden verkappten NCO-Gruppen können erhalten werden, in dem man entsprechende freie NCO-Gruppen mit den üblichen, in der Polyurethanchemie bekannten Verkappungs- oder Blockierungsmittel umsetzt.

25

Bei der erfindungsgemäßen Vernetzung ist festzustellen, dass das Verkappungsmittel unter Reaktionsbedingungen freigesetzt wird. Ebenfalls ist die Bildung vernetzter Teilchen eindeutig zu beobachten.

30

Ferner können IR-spektroskopisch Harnstoffbindungen im Reaktionsprodukt nachgewiesen werden, ein selektiver Nachweis ist insbesondere über kernresonanzspektroskopische Methoden möglich.

35

Hinsichtlich einer detaillierten Herstellung von Polyurethanen, deren Ausgangsprodukte sowie die Techniken und Verfahren zu deren Modifizierung, wie beispielsweise Kettenverlängerung, Vernetzung, wird auf die Literatur von D. Dieterich „Aqueous Emulsions, Dispersions and Solutions of Polyurethanes; Synthesis and Properties“ in Progress in Organic Coatings, 9 (1981), S. 281 bis 340; „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Aufl., Band 21, S. 665 bis 716 und M.J. Husbands et al. „A Manual of Resins for Surface Coatings“, (1987) SITA Technology, London, Band 3, S. 1 bis 59 verwiesen.

Der besondere Vorteil bei den erfindungsgemäßen emulgatorfreien Mikrogelen gemäß den zuvor beschriebenen Ausführungsformen ist, dass ihr Zusatz zu wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen eine deutliche und positive Verbesserung
5 spezieller Eigenschaften bewirkt.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass die rheologischen Eigenschaften der unter Verwendung dieser emulgatorfreien Mikrogeldispersion erhältlichen wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen gegenüber denen des Standes der Technik verbessert sind. So zeigt beispielsweise ein in der Automobilindustrie verwendbarer wasserverdünnter Basislack bereits bei Zusatz von 20 % an erfindungsgemäßer, emulgatorfreier Mikrogeldispersion – bezogen auf den Festkörperanteil der Beschichtungszusammensetzung – eine Viskosität von höchstens 100 mPa·s bei einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s^{-1} erhalten werden, wobei die Trockenfilmdicke der ausgehärteten Basislacksschicht 22 µm beträgt, ohne dass Läufer zu beobachten sind.
10
15

Das erfindungsgemäße emulgatorfreie Mikrogel eignet sich in besonderem Maße bei der Herstellung und Formulierung wasserverdünnter Basislacke, insbesondere für solche, die in der Automobilindustrie eingesetzt werden.
20

Darüber hinaus verleiht die erfindungsgemäße, emulgatorfreie Mikrogeldispersion der farbgebenden Beschichtungszusammensetzung eine ausreichende Haftung auf Kunststoffsubstraten.

Diese Eigenschaft ist besonders hervorzuheben, da dieser Lack in unveränderter Formulierung sowohl für metallische, vorbehandelte Substrate (Automobilkarosserien) als auch für Anbauteile für Automobile aus Kunststoff (z.B. Stoßfänger) verwendet werden kann. Hierdurch werden Farbtonabweichungen vermieden. Bisher war es für den Bereich industrieller Anwendungen oft erforderlich, ausgehend von wasserverdünnbaren Basislacken für die Serienlackierung von Automobilrohkarosserien, deren Haftung für
25
30 Kunststoffsubstrate gezielt durch Zusatz von sogenannten „Haftvermittlern“ oder sogar durch zusätzliche Haftschichten zu erhöhen.

Die ausgezeichnete Haftung der das erfindungsgemäße Mikrogel enthaltenden Basislacke zeigt sich anhand des für die in der Automobilindustrie als Test für eine ausreichende Haftung etablierten „Dampfstrahltest“.
35

Des weiteren wird durch den Zusatz der erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion zu farbgebenden Beschichtungszusammensetzung das Gesamteigenschaftsniveau der fertigen Mehrschichtlackierung nicht negativ beeinflusst. So zeigt die

fertige Mehrschichtlackierung ausgezeichnete Eigenschaften im Hinblick auf mechanische (Steinschlagbeständigkeit) und optische Kriterien (d.h. Orientierung der Effektpigmente).

- 5 Ferner ist bei den erfindungsgemäßen Mikrogeldispersionen eine ausgezeichnete Verwendbarkeit zusammen mit Bindemittelsystemen auf Basis von Polyurethanen, Polyacrylaten oder Mischungen aus Polyurethanen und Polyacrylaten festzustellen. Dies gute Verwendbarkeit zeigt sich insbesondere an den guten Haftungseigenschaften des resultierenden Lackfilms auf Kunststoffsubstraten. Beschichtungszusammensetzung aus einer Kombination von Bindemittelsystem auf Basis von Polyurethanen und/oder Polyacrylaten und den erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersionen ergeben sehr hochwertige Beschichtungen.

- 15 Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind mehr als 70 % der Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom unter Bildung von Polyharnstoffbindungen umgesetzt. Allen zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Ausführungsformen ist gemeinsam, dass die in Dispersion vorliegenden Mikrogele größtenteils vernetzt sind.

- 20 Den Grad der Vernetzung der Mikrogele erkennt man am Gehalt der unlöslichen Anteile. Die unlöslichen Anteile werden mittels der sogenannten „THF-Methode“ bestimmt. Hierzu werden in ein Zentrifugenröhrchen ca. 1 g der Mikrogeldispersion eingewogen, mit 10 ml Tetrahydrofuran versetzt und ca. 1 Minute lang in einem Ultraschallbad homogenisiert. Dann wird mittels einer Zentrifuge mit Festwinkel-Rotor 15 Minuten lang bei 13.500 U/min zentrifugiert. Anschließend wird der Überstand vorsichtig abdekantiert und das Röhrchen in einem Laborofen 6 h lang bei 105 °C getrocknet. Nach Abkühlen des Röhrchens wird der Rückstand zurückgewogen. Die unlöslichen Anteile werden gemäß folgender Formel berechnet:

30
$$\% \text{ unlösliche Anteile} = \frac{\text{Rückstand } 10000}{\text{Einwaage} \cdot \% \text{ Festkörpergehalt der Mikrogeldispersion}}$$

- Unter dem Begriff „größtenteils vernetzt“ werden solche Mikrogele verstanden, die bezogen auf den vernetzten Teil einen Anteil an unvernetzten Polymeren von nicht mehr als 30 Gew.-% aufweisen.

Im Hinblick auf das erfindungsgemäße Core/Shell-Mikrogel bedeutet dies, dass der vernetzte Kern dann als „größtenteils vernetzt“ bezeichnet wird, wenn er nicht mehr als 30 Gew.-% unvernetzte Bestandteile enthält.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Gruppe mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom, eine NH_2 -Gruppe.

- 5 Als Verbindungen mit mindestens einer NH_2 -Gruppe sind Diamine und Polyamine zu nennen, insbesondere solche mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben.
- 10 Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan. Besonders bevorzugt sind Hydrazin und Adipinsäurebishydrazid.
- 15

- Als Polyamine werden solche Verbindung verstanden, die zwei oder mehrere primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen. Beispiele geeigneter Polyamine sind im wesentlichen Alkylenpolyamine. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter
- 20 aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Beispiele für Polyamine sind zu nennen:
- Alkylen-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen, die ggf.
- 25 Substituenten aufweisen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben.

Entsprechend einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Polymer

- 30
- ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mehr als 2.000;
 - eine Säurezahl zwischen 10 und 30 mg KOH/g;
 - als Hartsegment mindestens ein aus einem Diisocyanat stammendes Segment auf.

- 35 Nach bisherigem Erkenntnisstand hat das zahlenmittlere Molekulargewicht einen erheblichen Einfluß auf die Rheologie der die erfindungsgemäße, emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung.

Ganz allgemein bewirkt ein höheres zahlenmittleres Molekulargewicht eine Erhöhung der Vernetzungspunkte innerhalb des Mikrogels (d.h. die Maschenweite des Polymers wird erhöht).

Wichtig hierbei ist jedoch, dass auch bei einem hohen zahlenmittleren Molekulargewicht eine ausreichende Stabilität der Dispersion bei einem für die Stabilisierung in Wasser ausreichenden Neutralisationsgrad gewährleistet ist.

- 5 Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Triol 3 bis 24 Kohlenstoffatome auf.

Als Triole sind zu nennen: Glycerin, 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxycyclohexan, Trimethylol-ethan, 1,2,4 Butantriol, 1,2,6-Hexantriol und Trimethylolpropan.

- 10 Bevorzugt ist Trimethylolpropan.

Gemäß einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Polyol 3 bis 12 Kohlenstoffatome auf.

- 15 Als Polyole sind zu nennen Pentaerythrit, Di-Pentaerythrit, sowie hydroxylierte epoxidierte Lein- oder Sojaöle.
Bevorzugt ist Di-Trimethylolpropan.

- 20 Insbesondere durch die Verwendung von Triolen oder Polyolen wird eine höhere Funktionalität des Präpolymers gewährleistet, so dass eine erhöhte Vernetzung erzielt wird, was sich in verbesserten rheologischen Eigenschaften der diese Mikrogeldispersionen enthaltenden Beschichtungszusammensetzungen zeigt.

- 25 Entsprechend einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das lineare und/oder verzweigte Polyesterpolyol aus der Polykondensation einer Polycarbonsäure mit mindestens einem Diol oder Polyol erhältlich ist.

- 30 Als Diole hierfür sind zu nennen Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, die stellungsisomeren Diethyloctandiole, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3,
35 1-Dihydroxymethyl-bi-cyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cyclohexyl-2-methylpropandiol-1,3, 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol, 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol, Trimethylolpropanmonoallylether oder Dimerdiol (Unichema).

Als Diol oder Polycarbonsäure können die zuvor beschriebenen Verbindungen gewählt werden.

- 5 Entsprechend einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das lineare oder verzweigte Polyesterpolyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 300 und 4.000 und eine Hydroxylzahl zwischen 28 und 580 auf.
- 10 Durch Wahl eines geeigneten niedermolekularen Polyols und eines langkettigen, linearen und/oder verzweigten Polyesterpolyols wird eine hohe Vernetzungsdichte erzielt, wobei der Abstand der jeweiligen Vernetzungszentren so ausreichend hoch ist, dass die rheologischen Eigenschaften positiv beeinflusst werden.
- 15 Es ist aber auch möglich, anstelle eines Polyesterpolyols ein Polyetherpolyol zu verwenden.

- 20 Die verkappten NCO-Gruppen, gleich oder verschieden, stammen aus der Reaktion mit einer Verbindung, die wiederum aus der Umsetzung eines Polyisocyanats mit einem geeignetem Verkappungsmittel resultiert. Synonym mit dem Begriff „Verkappungsmittel“ ist der Begriff „Blockierungsmittel“.

Als Polyisocyanate eignen sich alle Verbindungen, die bei der Herstellung von wasserverdünnbaren Basislacken Verwendung finden. Als Beispiele für solche Polyisocyanate sind zu nennen:

- 25 • aliphatische Diisocyanate wie 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan) (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Hexamethylen-diisocyanat (HMDI, 1,6-Diisocyanatohexan, Desmodur H), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CHDI, trans,-trans-1,4-Diisocyanatocyclohexan);
- 30 • aromatische Triisocyanate wie Tris(4-isocyanatophenyl)methan (Desmodur R), 1,3,5-Tris(3-isocyanato-4-methylphenyl)-2,4,6-trioxohexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur IL); Addukten aus aromatischen Diisocyanaten wie das Addukt von 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI, 2,4-Diisocyanatotoluol) und Trimethylolpropan (Desmodur L); und/oder
- 35 • aliphatische Triisocyanate wie N-Isocyanatohexylaminocarbonyl-N,N'-bis(isocyanatohexyl)harnstoff (Desmodur N), 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)-hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300), 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexylmethyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur Z4370).

Besonders gute Ergebnisse werden erhalten aus der Umsetzung eines Diisocyanats wie 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan) (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Hexamethyldiisocyanat (HMDI, 1,6-Diisocyanatohexan, Desmodur H), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CHDI, trans,-trans-1,4-Diisocyanatocyclohexan) mit einem Verkappungsmittel, insbesondere mit Methylethylketoxim, stammen.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von TMXDI (m-Tetramethylxylylendiisocyanat), das nach Umsetzung mit einem Verkappungsmittel die verkappten NCO-Gruppen einbringt.

Unter dem Begriff „Verkappungsmittel“ werden solche Verbindungen verstanden, die mit den NCO-Gruppen eines Polyisocyanats in der Weise reagieren, dass das auf diese Weise verkappte Polyisocyanat bei Raumtemperatur gegenüber Hydroxylgruppen beständig ist. Bei erhöhten Temperaturen, in der Regel im Bereich von etwa 90 bis 300 °C, reagiert das verkappte Polyisocyanat unter Abspaltung des Verkappungsmittels.

Für die Verkappung (oder auch Blockierung) der Polyisocyanate können beliebige geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkylmonoalkohole verwendet werden. Beispiele dafür sind aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, 3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und Laurylalkohol; aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbinol. Es können auch geringe Anteile an höhermolekularen und relativ schwer flüchtigen Monoalkoholen gegebenenfalls mitverwendet werden, wobei diese Alkohole nach ihrer Abspaltung als Weichmacher in den Überzügen wirken.

Andere geeignete Verkappungsmittel sind Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim sowie auch Caprolactame, Phenole und Hydroxyameisensäureester. Bevorzugte Verkappungsmittel sind Malonester, Acetessigester und β -Diketone.

Die verkappten Polyisocyanate werden hergestellt, indem man das Verkappungsmittel in ausreichender Menge mit dem organischen Polyisocyanat umsetzt, so dass keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind

- a) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, tert.-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- b) Lactame, wie „-Caprolactam, „-Valerolactam, „-Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- c) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;

- 5 d) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol, Acetocyanhydrin oder Furanmethanol;
- 10 e) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- f) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- 15 g) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- h) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin, Diisopropylamin oder Butylphenylamin;
- i) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- 20 j) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- k) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- l) Imine wie Ethylenimin;
- 25 m) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- n) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- o) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- 30 p) substituierte Pyrazole, insbesondere Dimethylpyrazol oder Triazole; sowie
- q) Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

35 Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist als Verkappungsmittel Methylethylketoxim.

Um der Gefahr des Gelierens zu begegnen, können die zuvor beschriebenen Polyisocyanate teilverkappt werden.

Hierunter versteht man die Umsetzung des Polyisocyanats mit einem Verkappungsmittel im Unterschuß. Hierdurch wird allerdings nicht das gesamte Polyisocyanat teilverkappt. Die auf diese Weise erhältliche Mischung aus teilverkappten Polyisocyanat und restlichen, nicht verkappten Polyisocyanat wird dann anschließend mit den anderen Komponenten zur emulgatorfreien Mikrogeldispersion umgesetzt.

Neben den zuvor beschriebenen Ausführungsformen kann das Mikrogel in seinem Backbone auch sonstige Struktureinheiten oder Segmente aufweisen, die aus den üblichen, in der Lackchemie verwendeten Ausgangskomponenten stammen.

So kann beispielsweise das Polymer A und/oder B Polyurethansegmente enthalten, die aus den zuvor beschriebenen, nicht verkappten Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen (z.B. Diole, Polyesterpolyole, Polyether) stammen.

Ebenfalls bevorzugt wird eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus Dimethylolpropionsäure, 9,10-Dihydroxystearinsäure und/oder aus einem Polyesterpolyol mit mindestens einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe stammt.

Diese speziell ausgewählten Verbindungen verleihen der Dispersion eine deutlich verbesserte Stabilität.

Die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus einem Polyesterpolyol kann im statistischen Mittel mindestens eine freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweisen, die insbesondere aus Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Dimethylolpropionsäure oder Dihydroxystearinsäure stammt.

Somit wird die für die Stabilität der Dispersion maßgebliche Funktionalität über eine zusätzliche Verbindung eingebracht, so dass die Gefahr des Gelierens während der Herstellung des Präpolymers verhindert und gleichzeitig eine erhöhte Funktionalität der Präpolymerbausteine erreicht wird.

Ebenfalls kann die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus einem Diamin bzw. Polyamin stammen.

Hierdurch wird erreicht, dass der Backbone des aus dem und/oder den Polymeren weitere funktionelle Gruppen enthalten kann, die eine stärkere Vernetzung ermöglichen, ohne dass die Stabilität der Dispersion negativ beeinflusst wird. Denn mit einer steigenden Funktionalität des Präpolymeren wird die Gefahr des frühzeitigen Gelierens erhöht. Die Einführung der zur Anionenbildung befähigten Gruppe durch das Kettenverlängerungsmittel ermöglicht ein Einbringen der für die Stabilität der Dispersion ent-

scheidenden Gruppe zu einem Zeitpunkt, wo eine Vernetzung des Präpolymeren nicht zu erwarten ist.

5 Es ist aber auch möglich, das die Verbindung mit mindestens einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe darüber hinaus noch weitere funktionelle Gruppen aufweist, wie es z.B. bei aminogruppenhaltigen Verbindungen der Fall ist. In diesem Zusammenhang sind als Beispiele α,δ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluol-sulfonsäure-(5) und 4,4'-Diamino-diphenylethersulfonsäure zu nennen. Diese Verbindungen bewirken einen Einbau der zur Anionenbildung befähigten Gruppe und
10 weisen gleichzeitig ein an einem Stickstoffatom gebundenes, aktives Wasserstoffatom auf, dass mit der verkappten NCO-Gruppe des Polymer A unter Freisetzung des Verkopplungsmittels und unter Bildung einer Harnstoffbindung reagieren.

15 Sofern die Gefahr des Gelierens während der Herstellung der Ausgangspolymere verringert werden soll, werden solche emulgatorfreien Mikrogeldispersionen bevorzugt, bei denen die zur Anionenbildung befähigte Gruppe ausschließlich aus dem Diamin bzw. Polyamin stammt.

Natürlich haben auch weitere, dem Fachmann bekannte Einflüsse (Menge und Art des Lösemittels, Natur der Bausteine des Backbones und deren Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung) einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Gefahr des Gelierens.
20

Die zur Anionenbildung befähigte Gruppe kann auch ausschließlich aus dem Diamin bzw. Polyamin stammen, und es ist vorteilhaft, dass diese zur Anionenbildung befähigte Gruppe eine Sulfonsäuregruppe ist.

25 Als bevorzugte Verbindungen in diesem Zusammenhang sind Diaminoalkylsulfonsäureverbindungen zu nennen.

Besonders bevorzugt ist es, wenn hierbei höchstens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe pro 8.000 zahlenmittlere Molgewichtseinheiten vorhanden ist.

30 Hierdurch können die rheologischen Eigenschaften der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung noch weiter verbessert werden.

Darüber hinaus wird eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugt, in der das zahlenmittlere Molekulargewicht des Präpolymers bei höchstens 10.000, vorzugsweise zwischen 3.000 und 7.000, liegt.
35

Hierdurch wird ein optimaler Bereich für einen ausreichend hohen Vernetzungsgrad bei gleichzeitig genügend hoher Maschenweite erzielt.

Nach bisherigem Erkenntnisstand hat das zahlenmittlere Molekulargewicht einen erheblichen Einfluß auf die Rheologie der die erfindungsgemäße, emulgatorfreie Mikro-
geldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung.

5 Ganz allgemein bewirkt ein höheres zahlenmittleres Molekulargewicht eine Erhöhung der Vernetzungspunkte innerhalb des Mikrogels (d.h. die Maschenweite des Polymers wird erhöht).

Wichtig hierbei ist jedoch, dass auch bei einem hohen zahlenmittleren Molekulargewicht eine ausreichende Stabilität der Dispersion bei einem für die Stabilisierung in Wasser ausreichenden Neutralisationsgrad gewährleistet ist. Selbst bei 100-%tigem
10 Neutralisationsgrad können Mikrogele erhalten werden.

Entsprechend einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Vernetzung in Gegenwart eines zusätzlichen Polymeren mit einer OH-Zahl zwischen 30 und 400 und einer Säurezahl zwischen 1 und 150 durchgeführt, wobei das Polymer
15 ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyacrylate, Polyester und Polyurethane.

Bei dieser erfindungsgemäßen Ausführungsform kann das hydroxylgruppenhaltige Polymer an der Vernetzung zum Mikrogel teilnehmen.

Sofern dieses Polymer wässerverdünnbar ist, wird dieses Polymer nach der Lösungspolymerisation unter den an sich bekannten Maßnahmen in Wasser dispergiert.
20 Anderenfalls wird aus dem nicht in Wasser verdünnbaren Polymer zusammen mit dem noch nicht in Wasser dispergierten Polymeren A eine Vormischung gebildet, die dann einer Dispergierung in Wassern unterzogen wird.

Dieses Polymer kann in einer Menge zwischen 5 und 30 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper der gesamten Beschichtungszusammensetzung zugesetzt werden.

25 Die entsprechende Säurezahl des zusätzlichen Polymeren wird durch Einbau einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe in an sich bekannter Weise erzielt.

Diese Ausführungsform führt zu einer weiteren Verbesserung der Standsicherheit und Ausrichtung der Effektpigmente.

30 Darüber hinaus wird die Haftung der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikro-
geldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung gesteigert.

Geeignete Polyacrylate sind dabei erhältlich durch Lösungspolymerisation von hydroxylgruppenhaltigen Monomeren und Alkyl(meth)acrylaten, sowie gegebenenfalls
35 (Meth)acrylsäure, Styrol und/oder ethylenisch ungesättigte Monomere.

Geeignete hydroxylgruppenhaltige Monomere sind im folgenden ausführlich beschrieben.

Als ethylenisch ungesättigte Monomere können alle Monomere mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung verwendet werden, wie sie im folgenden ausführlich beschrieben sind.

- 5 Als Lösungsmittel für diese Lösungsmittelpolymerisation werden nicht hydroxylgruppenhaltige Lösungsmittel verwendet, besonders bevorzugt Ketone, wie z.B. Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Methylamylketon.

- 10 Geeignete hydroxylgruppenhaltige Polyester sind solche, wie sie unter der folgenden Beschreibung der Polyesterpolyole aufgeführt sind.

- 15 Geeignete Polyurethane sind erhältlich aus der Umsetzung mindestens eines Diols, Polyols, Polyethers und/oder ein Polyesterpolyols mit mindestens einem Polyisocyanat im Sinne der vorliegenden Erfindung.

- Bei einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Vernetzung zusammen mit einer Emulsionspolymerisation durchgeführt, unter Verwendung

- 20 • mindestens einer Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, und
- mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.

- 25 Die daraus hergestellten, in Dispersion befindlichen Mikrogele zeigen eine weitmaschige Vernetzungsdichte. Ein besonderer Vorteil einer solchen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion liegt in einer nochmals verbesserten Orientierung der Effektpigmente, erhöhten Haftung und verbesserten Standsicherheit.

- 30 Hierdurch können die rheologischen Eigenschaften der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung noch weiter verbessert werden.

- Bei dieser Ausführungsform kann die hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung oder die über diese hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung verknüpfte Emulsionspolymerisat an der Vernetzung zum Mikrogel teilnehmen. Die so hergestellten Mikrogele zeigen keine Core/Shell-Struktur.

- 35 Monomere mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung, die keine Hydroxylgruppe aufweisen, sind beispielsweise

- vinylaromatische Verbindungen, wie z.B. Vinyltoluole, α -Methylstyrol, p-, m- oder p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxystyrol, p-ter.-Butylstyrol, p-Dimethylaminostyrol, p-Acetamidostyrol und m-Vinylphenol, insbesondere bevorzugt Styrol;
- Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, α -Ethylhexyl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat und Ethyltriglykol(meth)acrylat; Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat;
- Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure;
- Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin, N-Methyliminoethylacrylat oder tert.-Butylaminoethylmethacrylat;
- N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat oder -methacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat oder -methacrylat;
- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid;
- Acryloyloxy- oder Methacryloyloxyethyl-, propyl- oder butylcarbamate oder -allophanate; weitere Beispiele geeigneter Monomere, welche Carbamatgruppen enthalten, werden in den Patentschriften US 3 479 328, US 3 674 838, US 4 126 747, US 4 279 833 oder US 4 340 497 beschrieben;
- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether.

Als hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindungen mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung sind zu nennen:

- Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie z.B. 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -(meth)acrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-di-

methanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -onomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat;

- Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. ϵ -Caprolacton, und den zuvor beschriebenen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern (beispielsweise unter der Bezeichnung Tone[®] M 100 der Fa. DOW Chemicals erhältlich);
- ungesättigte Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether;
- Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic[®]-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic[®]-Säure, umgesetzt wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die emulgatorfreie Mikrogeldispersion dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Vernetzung stammende Reaktionsmischung anschließend einer Emulsionspolymerisation mindestens einer Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, unterzogen wird.

Diese Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung ist besonders bevorzugt hydroxylgruppenhaltig.

Ein solches in Dispersion vorliegende emulgatorfreies Mikrogel liegt in einer Core/Shell-Struktur vor. Dabei ist der innere Bereich entsprechend der zuvor gegebenen Definition vollständig vernetzt. Der äußere Bereich dieses Core/Shell-Mikrogels ist aber nicht vernetzt. Eine Vernetzung der äußeren Schale erfolgt bei Verwendung einer Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung erst unter Einbrennbedingungen für die Herstellung entsprechender Mehrschichtlackierungen.

Eine Teilvernetzung im fertigen Lack über die äußere Schale ist nur gewährleistet, wenn eine hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung verwendet wird.

Entsprechend dieser Ausführungsform nimmt die polymerisierte Monomermischung nicht an der Vernetzung zum Mikrogel teil.

Darüber hinaus zeigt eine dieser emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltende Beschichtungszusammensetzung eine so ausgezeichnete Haftung, dass sie auch in

als kritisch geltenden Mehrschichtlackierungen, insbesondere in Verbindung mit Pulverklarlacken, in der Automobilserienlackierung eingesetzt werden kann.

Bei den zuvor beschriebenen Core/Shell-Polymeren bzw. Mikrogele werden gemäß
5 einer bevorzugten Ausführungsform nur solche Monomere mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung verwendet, die keine Hydroxylgruppen enthalten.

Die Verwendung einer Monomerverbindung ohne Hydroxylgruppen verstärkt überraschenderweise diese positive Haftungseigenschaft nochmals.

10

Ein solches in Dispersion vorliegende emulgatorfreies Mikrogel liegt in einer Core/Shell-Struktur vor. Dabei ist der innere Bereich entsprechend der zuvor gegebenen Definition vollständig vernetzt. Der äußere Bereich dieses Core/Shell-Mikrogels ist ebenfalls nicht vernetzt. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Core/Shell-Polymer
15 kann unter Einbrennbedingungen für die Herstellung entsprechender Mehrschichtlackierungen keine Vernetzung der äußeren Schale erfolgen.

Entsprechend dieser Ausführungsform ist sichergestellt, dass das Emulsionspolymerisat an der Vernetzung während der Filmbildung nicht teilnehmen kann. Hierdurch wird
20 eine ausgezeichnete Haftung auf Kunststoffsubstrate erzielt, auch in Verbindung mit Pulverklarlacken.

Höherfunktionelle Monomere der vorstehend beschriebenen Art werden im allgemeinen in entsprechenden Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung
25 sind unter entsprechenden Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, die zur Vernetzung, nicht aber zur Gelierung der Mikrogeldispersion führen.

Dabei wird die Orientierung der Effektpigmente bei Verwendung von emulgatorfreien Mikrogeldispersionen entsprechend dieser Ausführungsform in wässrigen Metallic-basislacken deutlich verbessert.
30

Die Aufgabe wird ebenfalls erfindungsgemäß gelöst durch eine emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch Vernetzung eines in einem wässrigen Medium dispergierten Polymeren A und eines Polymeren B, wobei
35

- das Polymer A mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen;
- das Polymer B mindestens drei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom aufweist, und wobei das Polymer A und/oder das Polymer B

- im Backbone mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder ein Polyesterpolyol stammendes Segment; und
- mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe

5 aufweisen und wobei während der Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

Diese Aufgabe wird ebenso gelöst durch eine emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch Vernetzung eines in einem wässrigen Medium dispergierten Polymeren A und eines Polymeren B, wobei

- das Polymer A mindestens drei verkappte NCO-Gruppen;
 - das Polymer B mindestens zwei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom
- 10 aufweist, und wobei das Polymer A und/oder das Polymer B

- im Backbone mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder ein Polyesterpolyol stammendes Segment; und
- mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe

15 aufweisen und wobei während der Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

Gleichermaßen wird diese Aufgabe gelöst durch eine emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch Vernetzung eines in einem wässrigen Medium dispergierten Polymeren A mit einem Polyamin, wobei

- das Polymer A mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen;
- das Polyamin mindestens drei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom

25 aufweisen, und wobei das Polymer

- im Backbone mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder ein Polyesterpolyol stammendes Segment; und
- mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe

30 aufweist und wobei während der Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

35 Diese Aufgabe wird auch gelöst durch eine emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch Vernetzung eines in einem wässrigen Medium dispergierten Polymeren A mit einem Polyamin, wobei

- das Polymer A mindestens drei verkappte NCO-Gruppen;

- das Polyamin mindestens zwei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom aufweisen, und wobei das Polymer

- im Backbone mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder ein Polyesterpolyol stammendes Segment; und

- mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist und wobei während der Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polymers A und/oder des Polymers B liegt in einer der vorgenannten Ausführungsformen der Erfindung bei höchstens 10.000, vorzugsweise zwischen 2.000 und 8.000.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Polymer A, das zusätzlich zwei nicht verkappte NCO-Gruppen enthält, vor der Vernetzung mit dem Polymer B (bzw. mit dem Polyamin) mit einem Diamin und/oder Polyamin kettenverlängert.

Ein Vorteil hierbei besteht darin, dass die Standsicherheit nochmals verbessert werden kann.

Als Polyamine werden solche Verbindung verstanden, die zwei oder mehrere primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen. Als Beispiele für Polyamine sind zu nennen:

- Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Isophorondiamin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylethanolamin; sowie

- Alkylen-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen, die ggf. Substituenten aufweisen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben.

Als bevorzugt zu verwendende Polyamine sind zu nennen 2-Methyldiaminopentan, Ethylendiamin, N,N-Diethylentriamin, Adipinsäurebishydrazid und Hydrazin.

Ganz besonders bevorzugt zu nennen sind Adipinsäurebishydrazid und Hydrazin.

Ebenfalls bevorzugt wird eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der das Diamin bzw. Polyamin mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist. Hierdurch wird erreicht, dass der Backbone des aus dem und/oder den Polymeren weitere funktionelle Gruppen enthalten kann, die eine stärkere Vernetzung ermöglichen, ohne dass die Stabilität der Dispersion negativ beeinflusst wird. Denn mit einer steigenden Funktionalität des Präpolymeren wird die Gefahr des frühzeitigen Gelierens erhöht. Die Einführung der zur Anionenbildung befähigte Gruppe durch das Kettenverlängerungsmittel ermöglicht ein Einbringen der für die Stabilität der Dispersion entscheidende Gruppe zu einem Zeitpunkt, wo eine Vernetzung des Präpolymeren nicht zu erwarten ist.

Sofern die Gefahr des Gelierens verhindert werden soll, werden solche emulgatorfreien Mikrogeldispersionen bevorzugt, bei denen die zur Anionenbildung befähigte Gruppe ausschließlich aus dem Diamin bzw. Polyamin stammt.

Natürlich haben auch weitere, dem Fachmann bekannte Einflüsse (Menge und Art des Lösemittels, Natur der Bausteine des Backbones und deren Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung) einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Gefahr des Gelierens.

Sofern die zur Anionenbildung befähigte Gruppe ausschließlich aus dem Diamin bzw. Polyamin stammt, ist es vorteilhaft, dass diese zur Anionenbildung befähigte Gruppe eine Sulfonsäuregruppe ist.

Besonders bevorzugt ist es, wenn hierbei höchstens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe pro 8.000 zahlenmittlere Molgewichtseinheiten vorhanden ist.

Hierdurch können die rheologischen Eigenschaften der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung noch weiter verbessert werden.

Die der vorliegenden Anmeldung zugrundeliegende Aufgabe wird aber auch gelöst durch eine emulgatorfreie Mikrogeldispersion, die durch Vernetzung eines in einem wässrigen Medium dispergierten Polymeren mit einem verkappten Isocyanat erhältlich ist, wobei

- das verkappte Isocyanat in Wasser nicht dispergierbar ist und mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen aufweist;
- das Polymer mindestens drei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom aufweist, und wobei das Polymer
 - im Backbone mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder ein Polyesterpolyol stammendes Segment; und

- mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist und wobei während der Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

5

Gleichermaßen wird diese Aufgabe gelöst durch eine emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch Vernetzung eines in einem wässrigen Medium dispergierten Polymeren mit einem verkappten Isocyanat, wobei

- das verkappte Isocyanat in Wasser nicht dispergierbar ist und mindestens drei verkappte NCO-Gruppen aufweist;
- das Polymer mindestens zwei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom aufweist,

und wobei das Polymer

- im Backbone mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder ein Polyesterpolyol stammendes Segment; und
- mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe

aufweist und wobei während der Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

20

Entsprechend einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Vernetzung in Gegenwart eines zusätzlichen Polymeren C mit einer OH-Zahl zwischen 30 und 400 und einer Säurezahl zwischen 1 und 150 durchgeführt, wobei das Polymer C ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyacrylate, Polyester und Polyurethane.

Bei dieser erfindungsgemäßen Ausführungsform kann das hydroxylgruppenhaltige Polymer an der Vernetzung zum Mikrogel teilnehmen.

Die entsprechende Säurezahl des zusätzlichen Polymeren (C) wird durch Einbau einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe in an sich bekannter Weise erzielt.

Diese Ausführungsform führt zu einer weiteren Verbesserung der Standsicherheit und Ausrichtung der Effektpigmente.

Darüber hinaus wird die Haftung der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung gesteigert.

Geeignete Polyacrylate sind dabei erhältlich durch Lösungspolymerisation von hydroxylgruppenhaltigen Monomeren und Alkyl(meth)acrylaten, sowie gegebenenfalls (Meth)acrylsäure, Styrol und/oder ethylenisch ungesättigte Monomere.

Geeignete hydroxylgruppenhaltige Monomere sind im folgenden ausführlich beschrieben.

Als ethylenisch ungesättigte Monomere können alle Monomere mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung verwendet werden, wie sie im folgenden ausführlich beschrieben sind.

- 5 Als Lösungsmittel für diese Lösungsmittelpolymerisation werden nicht hydroxylgruppenhaltige Lösungsmittel verwendet, besonders bevorzugt Ketone, wie z.B. Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Methylamylketon.

- 10 Geeignete hydroxylgruppenhaltige Polyester sind solche, wie sie unter der folgenden Beschreibung der Polyesterpolyole aufgeführt sind.

Geeignete Polyurethane sind erhältlich aus der Umsetzung mindestens eines Diols, Polyols, Polyethers und/oder ein Polyesterpolyols mit mindestens einem Polyisocyanat im Sinne der vorliegenden Erfindung.

- 15 Die entsprechende Säurezahl des Polyurethans wird durch Einbau einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe in an sich bekannter Weise erzielt.

- 20 Entsprechend dieser Ausführungsform wird die Haftung der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung deutlich gesteigert.

Dieses Polymer C kann in einer Menge zwischen 5 und 30 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper der gesamten Beschichtungszusammensetzung zugesetzt werden.

- 25 Bei einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Vernetzung zusammen mit einer Emulsionspolymerisation mindestens einer hydroxylgruppenhaltiger Monomerverbindung durchgeführt, wobei die hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.

- 30 Ein besonderer Vorteil einer solchen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion liegt in einer nochmals verbesserten Orientierung der Effektpigmente, erhöhten Haftung und verbesserten Standsicherheit.

Hierdurch können die rheologischen Eigenschaften der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung noch weiter verbessert werden.

- 35 Bei dieser Ausführungsform kann die hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung oder die über diese hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung verknüpfte Emulsionspolymerisat an der Vernetzung zum Mikrogel teilnehmen. Die so hergestellten Mikrogele zeigen keine Core/Shell-Struktur.

Als hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindungen mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung sind die bereits zuvor genannten Verbindungen zu nennen.

5 Besonders bevorzugt sind Monomere, ausgewählt aus der Gruppe von 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Tone[®] M 100 der Fa. DOW Chemicals.

Hierdurch können die rheologischen Eigenschaften der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung noch weiter verbessert werden.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die emulgatorfreie Mikrogeldispersion dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Vernetzung stammende Reaktionsmischung anschließend einer Emulsionspolymerisation mindestens einer Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, unterzogen wird.

15

Diese Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung ist besonders bevorzugt hydroxylgruppenhaltig.

Entsprechend dieser Ausführungsform nimmt diese Monomerverbindung an der Vernetzung zum Mikrogel nicht teil. Hierdurch wird die Haftung auf Kunststoffsubstraten entscheidend positiv beeinflusst.

20

Ein solches in Dispersion vorliegendes emulgatorfreies Mikrogel liegt ebenfalls in einer Core/Shell –Struktur vor.

Eine Teilvernetzung im fertigen Lack über die äußere Schale ist nur gewährleistet, wenn eine hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung verwendet wird.

25

Durch Verwendung der zuvor beschriebenen Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung können die Haftungseigenschaften der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzungen noch weiter verbessert werden.

30

Die Verwendung einer Monomerverbindung ohne Hydroxylgruppen verstärkt diese positive Haftungseigenschaft nochmals.

Anzumerken ist, dass neben den zuvor beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Acrylatmonomeren auch solche Monomere verwendet werden können, die keine Hydroxylgruppen enthalten.

35

Demzufolge wird die Emulsionspolymerisation in Gegenwart zusätzlich mindestens einer Monomerverbindung ohne Hydroxylgruppen durchgeführt, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.

Besonders bevorzugt sind Mischungen von hydroxylgruppenhaltigen Monomeren und solchen ohne Hydroxylgruppen.

Monomere mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung, die keine Hydroxylgruppe aufweisen, sind die bereits zuvor genannten Verbindungen.

- 5 Besonders bevorzugt sind Monomere, ausgewählt aus der Gruppe der Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, sowie Styrol.

- 10 Höherfunktionelle Monomere der vorstehend beschriebenen Art werden im allgemeinen in entsprechenden Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter entsprechenden Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, die zur Vernetzung, nicht aber zur Gelierung der Mikrogeldispersion führen.

- 15 Solche Mischungen aus Monomerbausteinen mit und ohne Hydroxylgruppen zeigen ausgezeichnete Eigenschaften in bezug auf Haftung auf Kunststoffsubstraten ohne zusätzliche Grundierungs- oder Haftvermittlerschichten.

Auch die Orientierung der Effektpigmente wird bei Verwendung von emulgatorfreien Mikrogeldispersionen entsprechend dieser Ausführungsform in wässrigen Metallbasislacken deutlich verbessert.

- 20 Diese Umsetzung weist methodisch gesehen keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der radikalischen Emulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators.

- Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren wie Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie 25 Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-hexanoat oder tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumperoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Bevorzugt werden wasser- 30 unlösliche Initiatoren verwendet. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren (a), eingesetzt.

- Als besonders vorteilhaft hat sich die Polymerisationsinitiierung durch ein Redoxsystem erwiesen. Dieses in der Emulsionspolymerisationstechnik gut bekannte Verfahren nutzt 35 die Tatsache aus, dass Hydroperoxide durch geeignete Reduktionsmittel schon bei sehr niedrigen Temperaturen zum radikalischen Zerfall angeregt werden.

Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Natriummetabisulfit oder dessen Formaldehydanlagerungsprodukt (Na-Hydroxymethansulfonat). Sehr gut geeignet ist

auch Isoascorbinsäure. Besonders vorteilhaft ist die Kombination aus tert.-Butylhydroperoxid, (Iso)ascorbinsäure und Eisen(II)sulfat.

Die Verwendung dieser Mischung hat den Vorteil, dass die Polymerisation bei Raumtemperatur gestartet werden kann.

5

In den Lösungen oder den wässrigen Emulsionen werden dann die entsprechenden Monomeren mit Hilfe der vorstehend genannten radikalbildenden Initiatoren bei Temperaturen von 30 bis 95 °C, vorzugsweise 40 bis 95 °C, und bei Verwendung von Redoxsystemen bei Temperaturen von 35 bis 90 °C polymerisiert. Bei Arbeiten unter Überdruck kann die Emulsionspolymerisation auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden.

10

Gleiches gilt für die Lösungspolymerisation, wenn höhersiedende organische Lösemitel und/oder Überdruck angewandt wird.

15

Es ist bevorzugt, dass mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1 bis 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, dass vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, dass es aber auch möglich ist, dass ein geringer Restmonomeregehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

20

25

Als Reaktoren für die Pfröpfmischpolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 10 71 241 B1, den Patentanmeldungen EP 0 498 583 A1 oder DE 198 28 742 A1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

30

Entsprechend einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Polymer A und/oder B

35

- ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mehr als 800;
- eine Säurezahl zwischen 10 und 70 mg KOH/g;

auf.

Nach bisherigem Erkenntnisstand hat das zahlenmittlere Molekulargewicht einen erheblichen Einfluß auf die Rheologie der die erfindungsgemäße, emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung.

5 Ganz allgemein bewirkt ein höheres zahlenmittleres Molekulargewicht eine Erhöhung der Vernetzungspunkte innerhalb des Mikrogels (d.h. die Maschenweite des Polymers wird erhöht).

Wichtig hierbei ist jedoch, dass auch bei einem hohen zahlenmittleren Molekulargewicht eine ausreichende Stabilität der Dispersion bei einem für die Stabilisierung in Wasser ausreichenden Neutralisationsgrad gewährleistet ist.

10

Bei dem Diol bzw. Polyol, das als entsprechendes Segment in dem Backbone des Polymers A und/oder B zu finden ist, handelt es sich bevorzugterweise im Sinne der vorliegenden Erfindung um ein Diol und/oder Polyol mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen, das vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe von Trimethylolpropanmonoallyl-

15

ether, Di-Trimethylolpropan und hydroxylierten Fettsäureverbindungen. Durch die Verwendung von Polyolen, d.h. von Verbindungen mit mehr als drei OH-Gruppen, wird auch hier eine höhere Funktionalität des Präpolymers gewährleistet, so dass eine erhöhte Vernetzung erzielt wird, was sich in verbesserten rheologischen Eigenschaften der diese Mikrogeldispersionen enthaltenden Beschichtungszusammen-

20

setzungen zeigt. Bei dem für die vorliegende Erfindung verwendeten Polyesterpolyol handelt es sich um eine Verbindung, die erhältlich ist aus der Polykondensation von mindestens einem Diol und/oder Polyol mit mindestens einer Polycarbonsäure oder deren Anhydrid.

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cyclo-

25

aliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt. Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure und Trimellithsäureanhydrid vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

30

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure oder Dimerfettsäuren oder Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

35

Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure,

1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider

5 Formen eingesetzt werden.

Geeignet sind auch die umesterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie

10 existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Iso-

15 nonansäure eingesetzt.

Beispiele geeigneter Polyole sind Diole und Triole, insbesondere Diole. Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen.

Beispiele geeigneter Diole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, die stellungsisomeren Diethyloctandiole, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bi-cyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cyclohexyl-2-methylpropandiol-1,3, 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol oder 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol.

20

25

Von diesen Diolen sind 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

30

Ebenso können auch höherfunktionelle Polyole verwendet werden wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Di-Trimethylolpropan und Di-Pentaerythrit.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von endständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(CO-(CHR)_m-CH_2-O)-$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substi-

35

tuenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoffe sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propan-
5 diol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polyactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ϵ -Caprolactam mit nie-
10 dermolekularen Diolen hergestellt werden.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000. Gut geeignete Polyetherpolyole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel $H-(O-(CHR)_o)_pOH$, wobei der Substituent R = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index
15 p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

20 Die Polyetherdiole sollen einerseits keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane in Wasser anquellen. Andererseits können sie in Mengen verwendet werden, welche die nichtionische Stabilisierung der Polyurethane gewährleistet. Sie dienen dann als die nachstehend beschriebenen funktionellen nichtionischen Gruppen (a3).

25 Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Poly(meth)acrylatdiole, Polycarbonat-diole oder Polyolefinpolyole wie POLYTAL[®] der Firma Mitsubishi Chemical Group.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Polyesterpolyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 200 und 6.000, eine OH-Zahl zwischen 20 und 550 und eine Säurezahl kleiner 5 auf.

30 Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich einer vorteilhaften - für die Verwendung der erfindungsgemäßen emulgatorfreien Mikrogele in Beschichtungszusammensetzungen - geeigneten Vernetzung werden erzielt, wenn im Backbone des Polymers A und/oder B aus unterschiedlichen OH-funktionellen Verbindungen, d.h. aus verschiedenen Diolen, Polyolen, Polyether und/oder ein Polyesterpolyolen, stammende Segmente vor-
35 handen sind.

Diese Vernetzung hat dann auch einen entscheidenden Einfluß sowohl auf die Haftung, die Orientierung der Effektpigmente, die Standsicherheit, als auch die Rheologie der die erfindungsgemäße, emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung.

So wird beispielsweise durch Wahl eines geeigneten niedermolekularen Polyols und eines langkettigen, linearen Polyesterpolyols eine hohe Vernetzungsdichte erzielt, wobei der Abstand der jeweiligen Vernetzungszentren so ausreichend hoch ist, ohne den ansonsten die rheologischen Eigenschaften und die Haftung einer die erfindungsge-
5 mäßige, emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung in diesem Fall nicht mehr gewährleistet wäre.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stammt die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus Dimethylolpropionsäure und/oder 9,10-Dihydroxystearinsäure.

10 Diese speziell ausgewählten Verbindungen verleihen der Dispersion eine deutlich verbesserte Stabilität.

Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stammt die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus einem Polyesterpolyol, das im statistischen Mittel mindestens eine freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist,
15 die aus Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Dimethylolpropionäure oder Dihydroxystearinsäure stammt.

Auch hier wird die für die Stabilität der Dispersion maßgebliche Funktionalität über eine zusätzliche Verbindung eingebracht, so dass die Gefahr des Gellierens während der Herstellung des Präpolymers verhindert und gleichzeitig eine erhöhte Funktionalität der
20 Präpolymerbausteine erreicht wird.

Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen aktiven Wasserstoffatom des Polymers aus einem Di- oder Polyamin, insbesondere aus 2-Methyldiaminopentan-, Ethylendiamin-, N,N-Diethylentriamin-, Adipinsäurebishydrazid- oder Hydrazinsegment.
25

Besonders bevorzugt werden als Polyamine im Sinne der vorliegenden Erfindung Hydrazin und Adipinsäurebishydrazid eingesetzt.

Ebenfalls können Addukte aus der Umsetzung der zuvor beschriebenen Polyamine mit
30 einem oder mehreren Monomeren mit mindestens einer vinylischen Doppelbindung durch Michael-Addition verwendet werden.

Geeignete Monomere mit mindestens einer vinylischen Doppelbindung sind Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Pentyl-
35 (meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, α -Ethylhexyl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat und Ethyltriglykol(meth)acrylat; Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat.

Die verkappten NCO-Gruppen, gleich oder verschieden, stammen aus der Reaktion mit einer Verbindung, die wiederum aus der Umsetzung eines Polyisocyanats mit einem geeigneten Verkappungsmittel resultiert. Synonym mit dem Begriff „Verkappungsmittel“ ist der Begriff „Blockierungsmittel“.

Als Polyisocyanate eignen sich alle Verbindungen, die bei der Herstellung von wasserverdünnbaren Basislacken Verwendung finden. Als Beispiele für solche Polyisocyanate sind die zuvor genannten Isocyanatverbindungen zu nennen.

Besonders gute Ergebnisse werden mit 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Hexamethyldiisocyanat (HMDI, 1,6-Diisocyanatohexan, Desmodur H), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CHDI, trans-, trans-1,4-Diisocyanatocyclohexan), N-Isocyanatohexylaminocarbonyl-N,N'-bis(isocyanatohexyl)harnstoff (Desmodur N), 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300), 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexylmethyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur Z4370) erzielt.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von TMXDI (m-Tetramethylxylylendiisocyanat), das nach Umsetzung mit einem Verkappungsmittel die verkappten NCO-Gruppen einbringt.

Unter dem Begriff „Verkappungsmittel“ werden solche Verbindungen verstanden, die mit den NCO-Gruppen eines Polyisocyanats in der Weise reagieren, dass das auf diese Weise verkappte Polyisocyanat bei Raumtemperatur gegenüber Hydroxylgruppen beständig ist. Bei erhöhten Temperaturen, in der Regel im Bereich von etwa 90 bis 300 °C, reagiert das verkappte Polyisocyanat unter Abspaltung des Verkappungsmittels.

Für die Verkappung (oder auch Blockierung) der Polyisocyanate können beliebige geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkylmonoalkohole verwendet werden. Beispiele dafür sind aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, 3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und Laurylalkohol; aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbinol. Es können auch geringe Anteile an höhermolekularen und relativ schwer flüchtigen Monoalkoholen gegebenenfalls mitverwendet werden, wobei diese Alkohole nach ihrer Abspaltung als Weichmacher in den Überzügen wirken.

Andere geeignete Verkappungsmittel sind Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim sowie auch Caprolactame, Phenole und Hydroxyameisensäureester. Bevorzugte Verkappungsmittel sind Malonester, Acetessigester und β -Diketone.

Die verkappten Polyisocyanate werden hergestellt, in dem man das Verkappungsmittel in ausreichender Menge mit dem organischen Polyisocyanat umsetzt, so dass keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind die bereits vorstehend genannten Verbindungen.

Besonders bevorzugt im Sinne der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist als Verkappungsmittel Methylethylketoxim.

Um der Gefahr des Gelierens zu begegnen, können die zuvor beschriebenen Polyisocyanate teilverkappt werden.

Hierunter versteht man die Umsetzung des Polyisocyanats mit einem Verkappungsmittel im Unterschuß.

Neben den zuvor beschriebenen Ausführungsformen kann das Mikrogel in seinem Backbone auch sonstige Struktureinheiten oder Segmente aufweisen, die aus den üblichen, in der Lackchemie verwendeten Ausgangskomponenten stammen.

So kann beispielsweise das Polymer A und/oder B Polyurethansegmente enthalten, die aus den zuvor beschriebenen, nicht verkappten Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen (z.B. Diole, Polyesterpolyole, Polyether) stammen.

Die Aufgabe wird gleichermaßen erfindungsgemäß gelöst durch eine emulgatorfreie und acrylatmodifizierte Mikrogeldispersion, erhältlich durch Emulsionspolymerisation mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Monomerverbindung (A), die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, in Gegenwart einer wässrigen Dispersion eines Polymers (B), letzteres enthaltend

- mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen;
- im Backbone des Präpolymers mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder Polyesterpolyol stammendes Segment; und
- mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe

wobei während der Emulsionspolymerisation die Hydroxylgruppen der Monomerverbindung (A) mit den verkappten NCO-Gruppen des Polymers (B) unter Bildung von Urethanbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

Auch bei dieser Umsetzung sind prinzipiell zwei wesentliche Reaktionen beteiligt: Zum einen findet eine Entkappung statt, d.h. die blockierten NCO-Gruppen werden unter Freisetzung des Verkappungsmittels in freie NCO-Gruppen überführt. Diese freien NCO-Gruppen reagieren mit den entsprechenden übrigen, in der Reaktionsmischung vorliegenden hydroxylgruppenhaltigen Komponenten, insbesondere mit der hydroxylgruppenhaltigen Monomerverbindung (A). Andererseits findet eine Polymerisation der hydroxylgruppenhaltigen Monomerverbindung (A) statt, d.h. eine sogenannte polymer-analoge Reaktion.

Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Emulsionspolymerisation zusätzlich in Gegenwart mindestens einer hydroxylgruppenfreien Monomerverbindung (C) durchgeführt, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.

Dadurch sind die Vernetzungspunkte verstreuter und unterliegen einer statistischen Verteilung.

Monomere (C) mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung, die keine Hydroxylgruppe aufweisen, sind die bereits vorstehend beschriebenen ungesättigten Verbindungen.

Entsprechend einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Vernetzung in Gegenwart eines zusätzlichen Polymeren (D) mit einer OH-Zahl zwischen 30 und 400 und einer Säurezahl zwischen 1 und 150 durchgeführt, wobei das Polymer (D) ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyacrylate, Polyester und Polyurethane.

Bei dieser erfindungsgemäßen Ausführungsform kann das hydroxylgruppenhaltige Polymer an der Vernetzung zum Mikrogel teilnehmen.

Sofern dieses Polymer (D) wasserverdünnbar ist, wird dieses Polymer (D) nach der Lösungspolymerisation unter den an sich bekannten Maßnahmen in Wasser dispergiert. Anderenfalls wird aus dem nicht in Wasser verdünnbaren Polymer (D) zusammen mit dem noch nicht in Wasser dispergierten Polymeren (B) eine Vormischung gebildet, die dann einer Dispergierung in Wassern unterzogen wird.

Das Polymer (D) kann in einer Menge zwischen 5 und 30 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper der gesamten Beschichtungszusammensetzung zugesetzt werden.

Diese Ausführungsform führt zu einer weiteren Verbesserung der Standsicherheit und Ausrichtung der Effektpigmente.

Darüber hinaus wird die Haftung der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung gesteigert.

Geeignete Polyacrylate sind dabei erhältlich durch Lösungspolymerisation von hydroxylgruppenhaltigen Monomeren und Alkyl(meth)acrylaten, sowie gegebenenfalls (Meth)acrylsäure, Styrol und/oder ethylenisch ungesättigte Monomere.

Geeignete hydroxylgruppenhaltige Monomere sind im folgenden ausführlich beschrieben.

Als ethylenisch ungesättigte Monomere können alle Monomere mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung verwendet werden, wie sie im folgenden ausführlich beschrieben sind.

- 5 Die entsprechende Säurezahl des Polyacrylats wird durch Einbau einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe in an sich bekannter Weise erzielt.

Geeignete hydroxylgruppenhaltige Polyester sind solche, wie sie unter der folgenden Beschreibung der Polyesterpolyole aufgeführt sind.

- 10 Die entsprechende Säurezahl des Polyesters wird durch Einbau einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe in an sich bekannter Weise erzielt.

Geeignete Polyurethane sind erhältlich aus der Umsetzung mindestens eines Diols, Polyols, Polyethers und/oder ein Polyesterpolyols mit mindestens einem Polyisocyanat im Sinne der vorliegenden Erfindung.

- 15 Die entsprechende Säurezahl des Polyurethans wird durch Einbau einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe in an sich bekannter Weise erzielt.

- 20 Als Lösungsmittel für diese Lösungsmittelpolymerisation werden nicht hydroxylgruppenhaltige Lösungsmittel verwendet, besonders bevorzugt Ketone, wie z.B. Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Methylamylketon.

- 25 Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform eine emulgatorfreie Mikrogeldispersion, bei der die aus der Vernetzung stammende Reaktionsmischung anschließend einer weiteren Emulsionspolymerisation mit mindestens einer Monomerverbindung unterzogen wird, wobei die Monomerverbindung mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.

- 30 Diese Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung ist besonders bevorzugt hydroxylgruppenhaltig.

- 35 Als hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindungen mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung sind die bereits vorstehend genannten Verbindungen zu nennen.

Ein solches in Dispersion vorliegendes emulgatorfreies Mikrogel liegt in einer Core/Shell-Struktur vor. Dabei ist der innere Bereich entsprechend der zuvor gegebenen Definition größtenteils vernetzt. Der äußere Bereich dieses Core/Shell-Mikrogels ist aber nicht vernetzt. Eine Vernetzung der äußeren Schale erfolgt bei Verwendung

von einer Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung erst unter Einbrennbedingungen für die Herstellung entsprechender Mehrschichtlackierungen.

5 Eine Teilvernetzung im fertigen Lack über die äußere Schale ist nur gewährleistet, wenn auch eine hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung verwendet wird.

Entsprechend dieser Ausführungsform nimmt die polymerisierte Monomerverbindung nicht an der Vernetzung zum Mikrogel teil.

10 Darüber hinaus zeigt eine diese emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltende Beschichtungszusammensetzung eine so ausgezeichnete Haftung, dass sie auch in als kritisch geltenden Mehrschichtlackierungen, insbesondere in Verbindung mit Pulverklarlacken, in der Automobilserienlackierung eingesetzt werden kann.

Bei den zuvor beschriebenen Core/Shell-Polymeren bzw. Mikrogelelen werden gemäß einer bevorzugten Ausführungsform nur solche Monomere mit mindestens einer 15 radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung verwendet, die keine Hydroxylgruppen enthalten.

Die Verwendung einer Monomerverbindung ohne Hydroxylgruppen verstärkt überraschenderweise diese positive Haftungseigenschaft nochmals.

20 Ein solches in Dispersion vorliegendes emulgatorfreies Mikrogel liegt in einer Core/Shell-Struktur vor. Dabei ist der innere Bereich entsprechend der zuvor gegebenen Definition größtenteils vernetzt. Der äußere Bereich dieses Core/Shell-Mikrogeles ist ebenfalls nicht vernetzt. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Core/Shell-Polymer kann unter Einbrennbedingungen für die Herstellung entsprechender Mehrschichtlackierungen keine Vernetzung der äußeren Schale erfolgen. 25

Entsprechend dieser Ausführungsform ist sichergestellt, dass das Emulsionspolymerisat an der Vernetzung während der Filmbildung nicht teilnehmen kann. Hierdurch wird eine ausgezeichnete Haftung auf Kunststoffsubstraten erzielt, auch in Verbindung mit 30 Pulverklarlacken.

Höherfunktionelle Monomere der vorstehend beschriebenen Art werden im allgemeinen in entsprechender Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter entsprechenden Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen 35 zu verstehen, die zur Vernetzung, nicht aber zur Gelierung der Mikrogeldispersion führen.

Dabei wird die Orientierung der Effektpigmente bei Verwendung von emulgatorfreien Mikrogeldispersionen entsprechend dieser Ausführungsform in wässrigen Metallbasislacken deutlich verbessert.

Diese Umsetzung weist methodisch gesehen keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der radikalischen Emulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators.

5 Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind die 3 bereits vorstehend genannten Verbindungen. Bevorzugt werden wasserunlösliche Initiatoren verwendet. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren (a), eingesetzt.

10 Eine Möglichkeit der Polymerisationsinitiierung durch ein Redoxsystem ist ebenfalls vorstehend beschrieben.

Die Verwendung dieser Mischung hat den Vorteil, dass die Polymerisation bei Raumtemperatur gestartet werden kann.

15 In den Lösungen oder den wässrigen Emulsionen werden dann die entsprechenden Monomeren mit Hilfe der vorstehend genannten radikalbildenden Initiatoren bei Temperaturen von 30 bis 95 °C, vorzugsweise 40 bis 95 °C, und bei Verwendung von Redoxsystemen bei Temperaturen von 35 bis 90 °C polymerisiert. Bei Arbeiten unter Überdruck kann die Emulsionspolymerisation auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C
20 durchgeführt werden.

Gleiches gilt für die Lösungspolymerisation, wenn höhersiedende organische Löse-
mittel und/oder Überdruck angewandt wird.

Es ist bevorzugt, dass mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15
Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren be-
vorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der
25 Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Mono-
meren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter
Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Re-
aktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1 bis 1,5 Stunden) auf Polymerisations-
30 temperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig um-
gesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, dass vor-
zugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, dass es
aber auch möglich ist, dass ein geringer Restmonomergehalt von höchstens bis zu
etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt
35 zurückbleiben kann.

Als Reaktoren für die Pfröpfmischpolymerisation kommen die üblichen und bekannten,
bereits vorstehend genannten Reaktoren in Betracht.

Entsprechend einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Polymer A

- ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mehr als 800;
- eine Säurezahl zwischen 20 und 150 mg KOH/g;

5 auf.

Nach bisherigem Erkenntnisstand hat das zahlenmittlere Molekulargewicht einen erheblichen Einfluß auf die Rheologie der die erfindungsgemäße, emulgatorfreie Mikro-

10 geldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung.
Ganz allgemein bewirkt ein höheres zahlenmittleres Molekulargewicht eine Erhöhung der Vernetzungspunkte innerhalb des Mikrogels (d.h. die Maschenweite des Polymers wird erhöht).

Wichtig hierbei ist jedoch, dass auch bei einem hohen zahlenmittleren Molekulargewicht eine ausreichende Stabilität der Dispersion bei einem für die Stabilisierung in Wasser ausreichenden Neutralisationsgrad gewährleistet.

15

Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Diol bzw. Polyol, das als entsprechendes Segment in dem Backbone des Polymers (B) zu finden ist, ein Diol und/oder Polyol mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen verwendet.

20 Als Diole hierfür sind zu nennen Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, die stellungsisomeren Diethyloctandiole, 2-Butyl-2-ethylpro-

25 pandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bi-cyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cyclohexyl-2-methylpropandiol-1,3, 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-

30 Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol, 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol oder Dimerdiol (Unichema).

Als Polyole hierfür sind zu nennen Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Di-Trimethylolpropan, Di-Pentaerythrit, sowie hydroxylierte, epoxidierte Lein- oder Sojaöle.

35 Vorzugsweise ist das Diol oder Polyol ausgewählt aus der Gruppe von 1,6-Hexandiol und Di-Trimethylolpropan.

Insbesondere durch die Verwendung von Polyolen (d.h. von Verbindungen mit mehr als drei OH-Gruppen) wird auch hier eine höhere Funktionalität des Präpolymers ge-

währleistet, so dass eine erhöhte Vernetzung erzielt wird, was sich in verbesserten rheologischen Eigenschaften der diese Mikrogeldispersionen enthaltenden Beschichtungszusammensetzungen zeigt.

- 5 Bei dem für die vorliegende Erfindung verwendeten Polyesterpolyol handelt es sich um eine Verbindung, die erhältlich ist aus der Polykondensation von mindestens einem der zuvor beschriebenen Diol oder Polyole mit mindestens einer Polycarbonsäure oder deren Anhydrid.
- 10 Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren: Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.
- 15 Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, von denen Isophthalsäure und Trimellithsäureanhydrid vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.
- 20 Beispiele für geeignete acyclische, aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure oder Dimerfettsäuren oder Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure; wobei Dimerfettsäuren vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.
- 25 Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.
- 30 Geeignet sind auch die umesterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.
- 35 Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure.

Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen.

Als Diole sind 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

- 5 Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(CO-(CHR)_m-CH_2-O)-$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält
10 mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

- Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R -Substituenten Wasserstoffe sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propan-
15 diol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ϵ -Caprolactam mit niedermole-
20 kularen Diolen hergestellt werden.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind die zuvor beschriebenen Polyetherpolyole.

- Die Polyetherdiole sollen einerseits keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen ein-
bringen, weil sonst die gebildeten erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane in
25 Wasser anquellen. Andererseits können sie in Mengen verwendet werden, welche die nichtionische Stabilisierung der Polyurethane gewährleistet.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Poly(meth)acrylatdiole, Polycarbonatdiole oder Polyolefinpolyole wie POLYTAIL® der Firma Mitsubishi Chemical Group.

- 30 Entsprechend einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Polyesterpolyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 200 und 6.000, eine OH-Zahl zwischen 20 und 550 und eine Säurezahl kleiner 5 auf.

- 35 Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich einer vorteilhaften - für die Verwendung der erfindungsgemäßen emulgatorfreien Mikrogele in Beschichtungszusammensetzungen - geeigneten Vernetzung werden erzielt, wenn im Backbone des Polymers (B) aus unterschiedlichen OH-funktionellen Verbindungen, d.h. aus verschiedenen Diolen, Polyolen, Polyether und/oder ein Polyesterpolyolen, stammende Segmente vorhanden sind.

Diese Vernetzung hat dann auch einen entscheidenden Einfluß sowohl auf die Haftung, die Orientierung der Effektpigmente, die Standsicherheit, als auch die Rheologie der die erfindungsgemäße, emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung.

5 Auch hier kann durch Wahl eines geeigneten niedermolekularen Polyols und eines langkettigen, linearen und/oder verzweigten Polyesterpolyols eine hohe Vernetzungsdichte erzielt werden, wobei der Abstand der jeweiligen Vernetzungszentren so ausreichend hoch ist, dass die rheologischen Eigenschaften positiv beeinflusst werden.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stammt die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus Dimethylolpropionsäure und/oder 9,10-Dihydroxystearinsäure.

Diese speziell ausgewählten Verbindungen verleihen der Dispersion eine deutlich verbesserte Stabilität.

15

Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stammt die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus einem Polyesterpolyol, das im statistischen Mittel mindestens eine freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist, die aus Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Dimethylolpropionsäure oder Dihydroxystearinsäure stammt.

20

Auch hier wird die für die Stabilität der Dispersion maßgebliche Funktionalität über eine zusätzliche Verbindung eingebracht, so dass die Gefahr des Gelierens während der Herstellung des Präpolymers vermindert und gleichzeitig eine erhöhte Funktionalität der Präpolymerbausteine erreicht wird.

25

Die verkappten NCO-Gruppen, gleich oder verschieden, stammen aus der Reaktion mit einer Verbindung, die wiederum aus der Umsetzung eines Polyisocyanats mit einem geeignetem Verkappungsmittel resultiert. Synonym mit dem Begriff „Verkappungsmittel“ ist der Begriff „Blockierungsmittel“.

30

Als Polyisocyanate eignen sich alle Verbindungen, die bei der Herstellung von wasserverdünnbaren Basislacken Verwendung finden. Beispiele für solche Polyisocyanate sind bereits vorstehend genannt.

35

Besonders gute Ergebnisse werden mit 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Hexamethylendiisocyanat (HMDI, 1,6-Diisocyanatohexan, Desmodur H), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CHDI, trans-, trans-1,4-Diisocyanatocyclohexan), N-Isocyanatohexylaminocarbonyl-N,N'-bis(isocyanatohexyl)harnstoff (Desmodur N), 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexa-

hydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300), 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexylmethyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur Z4370) erzielt.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von TMXDI (m-Tetramethylxylylendiisocyanat), das nach Umsetzung mit einem Verkappungsmittel die verkappten NCO-Gruppen einbringt.

Unter dem Begriff „Verkappungsmittel“ werden solche Verbindungen verstanden, die mit den NCO-Gruppen eines Polyisocyanats in der Weise reagieren, dass das auf diese Weise verkappte Polyisocyanat bei Raumtemperatur gegenüber Hydroxylgruppen beständig ist. Bei erhöhten Temperaturen, in der Regel im Bereich von etwa 90 bis 300 °C, reagiert das verkappte Polyisocyanat unter Abspaltung des Verkappungsmittels.

Für die Verkappung (oder auch Blockierung) der Polyisocyanate können beliebige geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkylmonoalkohole verwendet werden, wie sie zuvor schon beschrieben wurden.

Bevorzugte Verkappungsmittel sind Malonester, Acetessigester und β -Diketone.

Die verkappten Polyisocyanate werden hergestellt, indem man das Verkappungsmittel in ausreichender Menge mit dem organischen Polyisocyanat umsetzt, so dass keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist als Verkappungsmittel Methylethylketoxim.

Um auch hier der Gefahr des Gelierens zu begegnen, können die zuvor beschriebenen Polyisocyanate teilverkappt werden.

Neben den zuvor beschriebenen Ausführungsformen kann das Mikrogel in seinem Backbone auch sonstige Struktureinheiten oder Segmente aufweisen, die aus den üblichen, in der Lackchemie verwendeten Ausgangskomponenten stammen.

So kann beispielsweise das Polymer A Polyurethansegmente enthalten, die aus den zuvor beschriebenen, nicht verkappten Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen (z.B. Diole, Polyesterpolyole, Polyether) stammen.

Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polymers A bei höchstens 10.000, vorzugsweise zwischen 1.000 und 8.000.

Hierdurch wird ein optimaler Bereich für einen ausreichend hohen Vernetzungsgrad bei gleichzeitig genügend hoher Maschenweite erzielt.

Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Form der Erfindung weist das Mikrogel eine Säurezahl zwischen 10 und 50 mg KOH/g, insbesondere zwischen 10 und 30 mg KOH/g, auf.

5 Somit wird einerseits eine genügende Stabilität in Wasser und andererseits eine nicht übermäßig hohe Hydrophilie erzielt, d.h. die resultierenden Lacke zeigen keine unzureichende Schwitzwasserbeständigkeit.

10 Die zuvor beschriebene emulgatorfreie Mikrogeldispersion eignet sich erfindungsgemäß besonders zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, insbesondere in der Automobilindustrie.

15 Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung der emulgatorfreien Mikrogeldispersion in der farbgebenden Beschichtungszusammensetzung, d.h. in einem Basislack.

Die besten Ergebnisse in bezug auf rheologische, mechanische und optische Eigenschaften werden erzielt, wenn der Anteil an Mikrogel, bezogen auf den Festkörper der daraus erhältlichen Schicht, zwischen 20 und 85 %, vorzugsweise zwischen 20 und 65 %, liegt.

20 Auch ist überraschend, dass die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersionen neben den üblichen Schichtsilikaten in wasserverdünnbaren Basislacken eingesetzt werden können. In diesem Fall zeigen die daraus resultierenden Lackfilme keine unzureichende Schwitzwasserbeständigkeit.

25 Für die erfindungsgemäße Verwendung kann die Mehrschichtlackierung aus drei voneinander verschiedenen Schichten bestehen, d.h. aus

- 1) einer ersten, auf dem elektrisch leitfähigen Substrat befindlichen Schicht aus einem elektrophoretisch abgeschiedenen Überzugsmittel;
- 2) einer zweiten, farbgebenden Schicht, erhältlich aus einer wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzung, die die erfindungsgemäße emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthält; und
- 30 3) einer dritten Schicht aus einem Klarlack.

35 Bei dieser Mehrschichtlackierung aus insbesondere nur drei voneinander unterschiedlichen Schichten ist hervorzuheben, dass die resultierende Mehrschichtlackierung auch eine ausreichende Steinschlagbeständigkeit aufweist, die auf die besonderen Eigenschaften des das emulgatorfreie Mikrogel der vorliegenden Erfindung enthaltende wasserverdünnbaren Basislacks zurückzuführen ist.

Ebenso ist es möglich, dass die Mehrschichtlackierung aus vier voneinander verschiedenen Schichten bestehen, d.h. aus

- 1) einer ersten, auf dem elektrisch leitfähigen Substrat befindlichen Schicht aus einem elektrophoretisch abgeschiedenen Überzugsmittel;
- 2) einer zweiten Schicht aus einer Grundierung oder einem Füller;
- 3) einer dritten, farbgebenden Schicht, erhältlich aus einer wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzung, die die erfindungsgemäße emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthält; und
- 4) einer vierten Schicht aus einem Klarlack.

Ein Vorteil in diesem Vierschichtaufbau ist, dass die ausgehärtete farbgebende Schicht die Steinschlagschutzeigenschaften der Füllerschicht noch weiter positiv beeinflusst.

Durch die Verwendung des erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogels kann eine - bezogen auf herkömmliche Basislacke - wesentlich höhere Schichtdicke erreicht werden. Die Dicke der ausgehärteten, aus einer die erfindungsgemäße emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung hergestellten Schicht kann zwischen 15 und 55 µm liegen.

Bei den elektrophoretisch abzuscheidenden Überzugsmitteln handelt es sich um wäßrige Beschichtungszusammensetzungen mit einem Festkörper von etwa 10 bis 20 Gew.-%, die üblicherweise Bindemittel, ionische oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, sowie Pigmente und weitere übliche Additive enthalten.

Beispiele für solche Elektrottauchlacke sind in DE 28 24 418 A1, DE 33 24 211 A1, EP 0 082 291, EP 0 178 531, EP 0 227 975, EP 0 234 395, EP 0 245 786, EP 0 261 385, EP 0 310 971, EP 0 333 327, EP 0 414 199, EP 0 456 270, EP 0 476 514 und US 3 922 253 beschrieben.

Die Klarlackschicht, die bei einer Mehrschichtlackierung für Automobile über der farbgebenden Basislackschicht angeordnet ist, kann erhalten werden durch Aufbringen und Einbrennen einer üblichen, lösemittelhaltigen oder wäßrigen Klarlackzusammensetzung, die als Einkomponenten- oder Zweikomponentenmischung vorliegt und ein oder mehrere Basisharze als filmbildende Bindemittel enthält. Sofern die Bindemittel nicht selbstvernetzend sind, kann die Klarlackzusammensetzung gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Als filmbildende Bindemittel (Basisharze) können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder Poly(meth)acrylatharze verwendet werden.

Neben den chemisch vernetzenden Bindemitteln sowie gegebenenfalls Vernetzern können diese Klarlacke lackübliche Hilfsstoffe, wie z.B. Katalysatoren, Verlaufsmittel und Lichtschutzmittel enthalten.

5 Beispiele für lösemittelhaltige Klarlackzusammensetzungen in Einkomponenten- oder Zweikomponentenmischung sind in DE 38 26 693 A1, DE 40 17 075 A1, DE 41 24 167 A1, DE 41 33 704 A1, DE 42 04 518 A1, DE 42 04 611 A1, EP 0 257 513, EP 0 408 858, EP 0 523 267 und EP 0 557 822 beschrieben.

10 Beispiele für wässrige Klarlackzusammensetzungen in Einkomponenten- oder Zweikomponentenmischung sind in DE 39 10 829 A1, DE 40 09 931 A1, DE 40 09 932 A1, DE 41 01 696 A1, DE 41 32 430 A1, DE 41 34 290 A1, DE 42 03 510 A1, EP 0 365 098, EP 0 365 775, EP 0 469 079 und EP 0 546 640, insbesondere in der DE 44 19 216 A1 und DE 44 42 518 A1, beschrieben.

15 Auch kann die Klarlackschicht aus einem Pulverklarlack oder einer Pulverklarlackslurry hergestellt werden.

In bezug auf den Pulverklarlack oder die Pulverklarlackslurry wird auf die DE 42 22 194 A1, DE 42 27 580 A1, EP 0 509 392, EP 0 509 393, EP 0 522 648, EP 0 544 206, EP 0 555 705, EP 0 652 265, EP 0 666 779, sowie auf die EP 0 714 958, verwiesen.

20 Es ist aber auch möglich, die erfindungsgemäße Mikrogeldispersion in eine nicht-wässrige Phase zu überführen und in lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen einzusetzen.

Um zu Mikrogelen in nicht-wässriger Phase zu gelangen, muss den erfindungsgemäßen, in wässriger Phase vorliegenden Mikrogelen das Wasser entzogen werden.

25 Dies kann durch jedes bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Eindampfen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, geschehen.

Nach dem Wasserentzug kann das erfindungsgemäße Mikrogel in Pulverform oder als harzartige Masse vorliegen.

30

Gemäß einer bevorzugten Variante wird das in wässriger Phase vorliegende Mikrogel in eine flüssige organische Phase überführt. Dies kann durch eine azeotrope Destillation geschehen. Hierbei kann man so verfahren, daß die wässrige, emulgatorfreie Mikrogeldispersion bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich in einen Reaktor gegeben wird, der ein Schleppmittel, d.h. ein Lösemittel oder ein Gemisch mehrerer Lösemittel, von denen mindestens

35

eines ein Azeotrop mit Wasser bildet, enthält.

Der Reaktor ist mit einer geeigneten Kondensierungsvorrichtung und einem Wasserabscheider mit Rücklauf zum Reaktor ausgestattet. Nach Erreichen der Siedetemperatur

des Azeotropes steigt die gasförmige azeotrope Phase (d.h. Schleppmittel und Wasser) in die Kondensierungsvorrichtung auf. Dort kondensiert das Azeotrop und läuft von dort in den Wasserabscheider. Im Wasserabscheider erfolgt eine Phasentrennung zwischen dem Schleppmittel und dem Wasser. Bei einer kontinuierlich durchgeführten azeotropen Destillation fließt das Schleppmittel wieder zurück in den Reaktor, so daß nur geringe Mengen an Schleppmittel eingesetzt werden müssen. Das aus dem Wasserabscheider erhaltene Wasser ist frei von organischen Bestandteilen und kann erneut zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Mikrogele dispersion eingesetzt werden.

Das Schleppmittel kann aus der Gruppe von Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Pentanol, Hexanol oder Ethylhexanol ausgewählt sein.

Ein wesentlicher Vorteil hierbei ist, dass das Schleppmittel nach erfolgter Überführung in die organische Phase dort verbleibt und für die Verwendung lösemittelhaltiger Beschichtungszusammensetzungen von Vorteil ist. Hinsichtlich der weiteren Verwendung dieser in organischer Phase vorliegenden Mikrogele zur Herstellung von lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich bei den genannten Schleppmitteln um geeignete Lösemittel.

Dieses Verfahren zeichnet sich aufgrund der gleichzeitigen Wiederverwendung des Schleppmittels und des anfallenden Wassers ohne zusätzliche Verfahrensschritte durch ein außerordentliches Maß an Umweltverträglichkeit aus, da keine zu entsorgende Nebenprodukte entstehen, die im Vergleich mit bekannten Herstellungsverfahren in großen Mengen anfallen.

In einer besonderen Form der azeotropen Destillation wird diese dergestalt durchgeführt, dass die wässrige emulgatorfreie Mikrogele dispersion in ein Gemisch eines Schleppmittels und einem hochsiedenden, organischen Lösemittel gegeben wird. Dieses hochsiedende, organische Lösemittel verhindert während der Überführung in die organische Phase ein Anbacken der Mikrogele an der Wand des Reaktors.

Das hochsiedende Lösemittel kann aus der Gruppe der Glykolester, wie z.B. Butylglykolacetat und/oder Butyldiglykolacetat ausgewählt sein.

Wie im Falle des Schleppmittels handelt es sich bei dem hochsiedenden Lösemittel ebenfalls um eine für eine lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzung übliche Komponente.

Das auf diese Weise erhältliche Mikrogele kann insbesondere für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in lösemittelhaltigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken und Klarlacken, für die Decklackierung bzw. Lackierung von Automobilen.

Dieses in organischer Phase vorliegende Mikrogel verleiht diesen lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen ebenfalls ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalliceffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Abblättern in der Vertikalen (SCA - Sagging Control Agent), Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch Klarlack, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben zeigen.

Die Mikrogele können ebenso gut für die Herstellung von lösemittelhaltigen Klarlacken, Coil-Coatingzusammensetzungen und Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

Eine weitere Besonderheit dieses Mikrogels liegt in seiner hohen Scherbeständigkeit. Diese Eigenschaft ermöglicht erstmals eine Verwendung solcher Mikrogele zur Herstellung von Pigmentzubereitungen, insbesondere als Anreibemittel für Tönpasten. Hierdurch wird erreicht, daß die so hergestellten Tönpasten einen hohen Pigmentgehalt bei gleichzeitig niedriger Viskosität aufweisen.

20 BEISPIELE:

Herstellung der Ausgangsprodukte

Polyester 1:

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 722,7 g 1,6 Hexandiol und 2621,2 g einer dimerisierten Fettsäure (Pripol® 1013 der Firma Unichema) eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 230°C. Bei einer Säurezahl unter 3 wird abgekühlt. Man erhält einen Polyester mit einem berechneten Molekulargewicht von 2000 und einer Hydroxylzahl von 56.

Polyester 2:

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 47,2 g 1,6 Hexandiol, 167,5 g Trimethylolpropan, 60,9 g Trimethylolpropanmonoallylether, 111 g Phthalsäureanhydrid und 350 g einer isomerisierten Sojafettsäure eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 230°C. Bei einer Säurezahl unter 10 wird abgekühlt auf 150°C. Bei 150°C werden 144 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben und so aufge-

heißt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 180°C. Bei einer Säurezahl von 51 wird abgekühlt und mit 146 g Methylethylketon verdünnt. Man erhält einen Polyester mit einem Festkörpergehalt von 85 % (60 Minuten bei 120°C).

5

Polyester 3:

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 1274,4 g 1,6 Hexandiol und 1593,6 g Isophthalsäure eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 230°C. Bei einer Säurezahl unter 3 wird abgekühlt. Man erhält einen Polyester mit einem berechneten Molekulargewicht von 2100 und einer Hydroxylzahl von 53.

Polyester 4:

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 660,8 g 1,6 Hexandiol, 531,2 g Isophthalsäure und 153,6 g Trimellithsäureanhydrid eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 230°C. Bei einer Säurezahl unter 3 wird abgekühlt und mit 502 g Methylethylketon verdünnt. Man erhält einen Polyester mit einem Festkörpergehalt von 71 % (60 Minuten bei 120°C).

20

Polyester 5:

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 1252,8 g einer dimerisierten Fettsäure (Pripol® 1013 der Firma Unichema), 669,1 g 1,6 Hexandiol und 493 g Isophthalsäure eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 230°C. Bei einer Säurezahl unter 3 wird abgekühlt und mit 860 g Methylethylketon verdünnt. Man erhält einen Polyester mit einem Festkörpergehalt von 74 % (60 Minuten bei 120°C).

Acrylatdispersion 1 (für Anwendungsbeispiele):

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer und einem Zulaufgefäß werden 200 g Butylglykol eingewogen und auf 120°C aufgeheizt. Bei 120°C wird aus dem Zulaufgefäß eine Mischung aus 285 g Methylmethacrylat, 140 g 2-Ethylhexylacrylat, 60 g 2-Hydroxypropylmethacrylat, 15 g Methacrylsäure und 10 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat innerhalb von 3 Stunden gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufes wird 0,5 Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wird eine Mischung aus 10 g Butylglykol und 1 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat innerhalb von 0,1 Stunden zudosiert. Nach Beendigung dieses Zulaufs wird 1,5 Stunden nachpolymerisiert.

Danach werden 15,5 g Dimethylethanolamin und 1630 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Man erhält eine stabile Dispersion mit einer Säurezahl von 19 und einem Festkörpergehalt von 22% (30 Minuten bei 180°C).

5 Polyurethandispersion 1:

- In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 614,9 g Tetramethylxylylendiisocyanat vorgelegt und unter Rühren 94 g Methylethylketoxim in einer halben Stunde zudosiert. Nach einer weiteren Stunde Reaktionszeit bei 70°C werden 180 g Polyester 1, 120,6 g Dimethylolpropionsäure, 15,7 g Trimethylolpropanmonoallylether, 112,5 g Di-Trimethylolpropan, 0,9 g Dibutylzinndilaurat und 612 g Methylethylketon in das Reaktionsgefäß eingewogen. Bei 85°C wird solange gefahren, bis der Isocyanatgehalt 0,25% beträgt. Anschließend werden 8,5 g Methylethylketoxim zugegeben und bei 85°C auf einen Isocyanatgehalt von < 0,02 % gefahren. Danach werden eine Mischung aus 31,1 g Dimethylethanolamin und 1400 g vollentsalztem Wasser zugegeben.
- 15 Nach einer Vakuumdestillation, in der das Methylethylketon entfernt wird, erhält man eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 42 % (60 Minuten bei 120°C).

Polyurethandispersion 2:

- In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 273,6 g Tetramethylxylylendiisocyanat vorgelegt und unter Rühren 48,7 g Methylethylketoxim in einer halben Stunde zudosiert. Nach einer weiteren Stunde Reaktionszeit bei 70°C werden 216,3 g Polyester 5, 44,8 g Dimethylolpropionsäure, 60 g Di-Trimethylolpropan, 0,3 g Dibutylzinndilaurat und 187,3 g Methylethylketon in das Reaktionsgefäß eingewogen. Bei 85°C wird solange gefahren, bis der Isocyanatgehalt 0,45% beträgt. Anschließend werden 7,6 g Methylethylketoxim zugegeben und bei 85°C auf einen Isocyanatgehalt von < 0,02 % gefahren. Danach werden eine Mischung aus 20,5 g Dimethylethanolamin und 919 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Man erhält eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 34 % (60 Minuten bei 120°C).
- 25

30 Polyurethandispersion 3:

- In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 300 g Polyester 3, 60,3 g Dimethylolpropionsäure, 37,5 g Di-Trimethylolpropan, 293,3 g Tetramethylxylylendiisocyanat, 0,5 g Dibutylzinndilaurat und 400 g Methylethylketon eingewogen und auf 80°C aufgeheizt. Diese Mischung wird solange bei 80°C gehalten, bis der Isocyanatgehalt 2,01% beträgt. Danach wird eine Mischung aus 31,9 g Dimethylethanolamin, 90,9 g Adipinsäurebishydrazid und 1489 g vollentsalztem Wasser zugegeben.
- 35

Man erhält eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 29 % (60 Minuten bei 120°C).

5 **Polyurethandispersion 4 (für Anwendungsbeispiel):**

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 249,4 g Polyester 3, 15,9 g Dimethylolpropionsäure, 86,9 Tetramethylxylylendiisocyanat, 0,2 g Dibutylzinndilaurat und 117,2 g Methylethylketon eingewogen und auf 85°C aufgeheizt. Diese Mischung wird solange bei 85°C gehalten, bis der Isocyanatgehalt 1,95 % beträgt. Anschließend werden 76,8 g eines Di-Trimethylolpropanmonolaurinsäureesters zugegeben und bei 85°C auf einen Isocyanatgehalt von < 0,02 % gefahren. Danach werden eine Mischung aus 10,7 g Dimethylethanolamin und 1080 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Nach einer Vakuumdestillation, in der das Methylethylketon entfernt wird, erhält man eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 29 % (60 Minuten bei 120°C).

15

Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersionen

20 **Mikrogeldispersion 1:**

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 504 g vollentsalztes Wasser eingewogen und auf 98°C aufgeheizt. 10 Gewichtsprozent einer Mischung aus 361,2 g der Polyurethandispersion 1, 2,2 g Dimethylethanolamin, 195 g vollentsalztes Wasser, 17,6 g Butandiolmonoacrylat, 54,8 g Styrol, 80,1 g Butylmethacrylat und 4,9 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat werden unter Rühren zugegeben und 15 Minuten bei 98 °C gemischt. Anschließend werden die restlichen 90 Gewichtsprozent dieser Mischung innerhalb von 3 Stunden gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufes der Mischung zeigt eine Probe des gesamten Reaktionsgemisches mit THF verdünnt bereits eine Trübung. Nach Beendigung des Zulaufes wird 0,5 Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wird eine Mischung aus 3 g Methylethylketon und 0,7 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat innerhalb von 0,1 Stunden zudosiert. Nach Beendigung dieses Zulaufes wird der Ansatz weitere 8 Stunden bei 98°C gehalten und danach abgekühlt. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 25 % (60 Minuten bei 120°C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

35

Mikrogeldispersion 2:

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 510 g vollentsalztes Wasser, 4,8 g Dimethylethanolamin und 65,5 g Polyester 2 eingewogen und auf 96°C aufgeheizt. 10 Gewichtsprozent einer Mischung aus 495,2 g der Polyurethandispersion 1, 2,2 g Dimethylethanolamin, 397 g vollentsalztes Wasser, 16 g Butandiolmonoacrylat, 49,8 g Styrol, 72,6 g Butylmethacrylat und 2 g 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) werden unter Rühren zugegeben und 15 Minuten bei 96 °C gemischt. Anschließend werden die restlichen 90 Gewichtsprozent dieser Mischung innerhalb von 2,5 Stunden gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufes der Mischung zeigt eine Probe des gesamten Reaktionsgemisches mit THF verdünnt bereits eine Trübung. Nach Beendigung des Zulaufes wird 0,5 Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wird eine Mischung aus 3 g Methylethylketon und 0,4 g 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) innerhalb von 0,1 Stunden zudosiert. Nach Beendigung dieses Zulaufes wird der Ansatz weitere 8 Stunden bei 98°C gehalten und danach abgekühlt. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 25 % (60 Minuten bei 120°C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

Mikrogeldispersion 3:

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 268,4 g Tetramethylxylylendiisocyanat vorgelegt und unter Rühren 34,8 g Methylethylketoxim in einer halben Stunde zudosiert. Nach einer weiteren Stunde Reaktionszeit bei 70°C werden 211,9 g Polyester 4, 26,8 g Dimethylolpropionsäure, 50 g Di-Trimethylolpropan, 0,5 g Dibutylzinndilaurat und 274 g Methylethylketon in das Reaktionsgefäß eingewogen. Bei 80°C wird solange gefahren, bis der Isocyanatgehalt 1,80% beträgt. Anschließend wird eine Mischung aus 10,7 g Dimethylethanolamin, 23,7 g Hydrazinhydrat (80%ig in Wasser) und 500 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt zu diesem Zeitpunkt keine visuell wahrnehmbare Trübung. Beim Aufheizen auf 98°C wird das Methylethylketon über eine Wasserabscheider durch Destillation entfernt. Nach 2 weiteren Stunden Reaktionszeit bei 98°C und anschließendem Abkühlen werden 7,2 g Dimethylethanolamin zugegeben. Man erhält man eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 34 % (60 Minuten bei 120°C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

Mikrogeldispersion 4:

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 500 g Polyurethandispersion 2 und 950 g Polyurethandispersion 3 eingewogen. Eine Probe dieser Mischung mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt zu diesem Zeitpunkt keine visuell wahrnehmbare Trübung. Anschließend wird auf 98°C aufgeheizt. Während des Aufheizens wird das Methylethylketon über einen Wasserabscheider durch Destillation entfernt. Nach 1,5 Stunden bei

98°C wird eine Mischung aus 8 g Dimethylethanolamin und 410 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Nach weiteren 4 Stunden bei 98°C wird abgekühlt. Man erhält man eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 28 % (60 Minuten bei 120°C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

5

Verwendung der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersionen

Anwendungsbeispiel 1:

10 Zur Herstellung eines Metallic-Wasserbasislackes werden 93,1 g der Polyurethandispersion 4, 216 g der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersion 1, 165,5 g Acrylatdispersion 1, 19,4 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec), 42,9 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze, vorher angeteigt in 56,2 g Butylglykol und 31,6 g n-Butanol und einer Mischung aus 19,8 g eines handelsüblichen
15 Acrylatverdickers (Latekoll® D der Firma BASF) und 50 g vollentsalztem Wasser zu einem Lack verarbeitet. Mit Dimethylethanolamin wird der pH-Wert auf 8,00 bis 8,30 und mit vollentsalztem Wasser auf eine Viskosität von 100 mPas eingestellt (gemessen bei 1000 s⁻¹).

Anwendungsbeispiel 2:

20 Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 216 g Mikrogeldispersion 1 ausgetauscht durch 216 g der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersion 2.

Anwendungsbeispiel 3:

25 Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 216 g Mikrogeldispersion 1 ausgetauscht durch 158,8 g der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersion 3.

Anwendungsbeispiel 4:

30 Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 216 g Mikrogeldispersion 1 ausgetauscht durch 192,9 g der erfindungsgemäßen Mikrogeldispersion 4.

Vergleichsbeispiel 1:

Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 216 g Mikrogeldispersion 1 ausgetauscht durch 216 g einer Microgeldispersion, hergestellt aus dem Beispiel 9 aus
35 der DE 39 40 316.

Prüfung des Dampfstrahltestes:

Die nach den zuvor beschriebenen Anwendungsbeispielen hergestellten wässrigen Basislacke werden durch Spritzapplikation jeweils auf einem 5 x 10 cm beschichteten Polycarbonatsubstrat in einer klimatisierten Spritzkabine so aufgebracht, daß eine Trockenschichtdicke von 15 - 18 µm erhalten wird. Nach einer Zwischentrocknung von 10 Minuten bei 80°C werden die so lackierten Substrate jeweils mit einem in der Automobilindustrie handelsüblichen 2K-Klarlack für Kunststofflackierung mit einer Trockenschichtdicke von 40 - 45 µm versehen und die Schichten anschließend 45 Minuten bei 80°C eingebrannt.

- 10 Auf diesen beschichteten Prüfkörpern wird jeweils ein Andreaskreuz mit einer Schnittlänge von 10 cm mit einem Ritzstichel nach Sikkens, Erichsen-Typ 463, Klinge 1mm mit einem Schnittwinkel von ca. 30° eingeritzt.

Der jeweilige Prüfkörper und die Dampfstrahl-lanze werden so fixiert, dass das Strahlzentrum sich über dem Andreaskreuz befindet, der Dampfstrahl parallel auf einem Ritz ist und die Entfernung von der Dampfstrahl-lanze zu dem Probenkörper 10 cm beträgt und der Auftreffwinkel 90° beträgt.

Mit 60°C heißem Wasser wird 60 sec lang der Prüfkörper mit einem trapezförmigen Strahlbild bei einem Volumenstrom von 11 – 11,5 l/min bestrahlt.

Die Auswertung erfolgt über eine visuelle Begutachtung:

- 20 Keine Abplatzungen oder bis max. 1 mm Unterwanderung ist i.O.
Eine Unterwanderung von >1 mm bis zu großflächigen Abplatzungen ist n.i.O.

Die einzelnen Ergebnisse sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich:

25

Tabelle I

Lackbeispiele	Haftung	Abplatzungen nach Dampfstrahltest
Beispiel 1	Gt 0	1 mm
Beispiel 2	Gt 0	0 mm
Beispiel 3	Gt 0	1 mm
Beispiel 4	Gt 0	1 mm
Vergleichsbeispiel 1	Gt 3	9 mm

- 30 Die Tabelle I zeigt deutlich, dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Mikrogel-dispersionen Lackierungen erhalten werden, die sich durch eine gute Haftung auf Polycarbonat auszeichnen. Ferner zeigen die erfindungsgemäßen Beispiele eine sehr gute Aluminiumorientierung und Standsicherheit sowie einen ausgezeichneten Decklackstand.

Patentansprüche

- 1.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch intermolekulare oder intramolekulare Vernetzung in wässrigem Medium eines Präpolymers, wobei das Präpolymer
 - mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen;
 - mindestens drei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom;
 - im Backbone des Präpolymers mindestens ein aus einem Triol, Polyol, linearen und/oder verzweigten Polyesterpolyol stammendes Segment; und
 - mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppeaufweist und wobei bei der intermolekularen oder intramolekularen Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.
- 2.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch intermolekulare oder intramolekulare Vernetzung in wässrigem Medium eines Präpolymers, wobei das Präpolymer
 - mindestens drei verkappte NCO-Gruppen;
 - mindestens zwei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen aktiven Wasserstoffatom;
 - im Backbone des Präpolymers mindestens ein aus einem Triol, Polyol, linearen und/oder verzweigten Polyesterpolyol stammendes Segment; und
 - mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppeaufweist und wobei bei der intermolekularen oder intramolekularen Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.
- 3.) Mikrogeldispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 70 % der Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom unter Bildung von Polyharnstoffbindungen umgesetzt sind.
- 4.) Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom eine NH_2 -Gruppe ist.

- 5.) Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Präpolymer
- ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mehr als 2.000;
 - eine Säurezahl zwischen 10 und 30 mg KOH/g;
 - als Hartsegment mindestens ein aus einem Diisocyanat stammendes Segment aufweist.
- 6.) Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Triol 3 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist und vorzugsweise Trimethylolpropan ist.
- 7.) Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol 3 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist und vorzugsweise Di-Trimethylolpropan ist.
- 8.) Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das lineare und/oder verzweigte Polyesterpolyol aus der Polykondensation einer Polycarbonsäure mit mindestens einem Diol oder Polyol erhältlich ist.
- 9.) Mikrogeldispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das lineare oder verzweigte Polyesterpolyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 300 und 4.000 und eine Hydroxylzahl zwischen 28 und 580 aufweist.
- 10.) Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die verkappten NCO-Gruppen gleich oder verschieden sind und aus der Umsetzung eines Diisocyanats wie 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan) (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Hexamethylendiisocyanat (HMDI, 1,6-Diisocyanatohexan, Desmodur H), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CHDI, trans,-trans-1,4-Diisocyanatocyclohexan), insbesondere 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetramethylxylylendiisocyanat), mit einem Verkapfungsmittel, insbesondere mit Methylethylketoxim, stammen.
- 11.) Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus Dimethylolpropionsäure, 9,10-Dihydroxystearinsäure und/oder aus einem Polyesterpolyol mit mindestens einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe stammt.

- 12.) Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Präpolymers bei höchstens 10.000, vorzugsweise zwischen 3.000 und 7.000, liegt.
- 13.) Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung in Gegenwart eines zusätzlichen Polymeren mit einer OH-Zahl zwischen 30 und 400 und einer Säurezahl zwischen 1 und 150 durchgeführt wird, ausgewählt aus der Gruppe der Polyacrylate, Polyester und Polyurethane.
- 14.) Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung zusammen mit einer Emulsionspolymerisation durchgeführt, unter Verwendung
- mindestens einer Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, und
 - mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.
- 15.) Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Vernetzung stammende Reaktionsmischung anschließend einer Emulsionspolymerisation mindestens einer Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, und insbesondere mindestens ein Hydroxylgruppe aufweist, unterzogen wird.
- 16.) Mikrogeldispersion nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation in Gegenwart zusätzlich mindestens einer Monomerverbindung ohne Hydroxylgruppen durchgeführt wird, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.
- 17.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch Vernetzung eines in einem wässrigen Medium dispergierten Polymeren A und eines Polymeren B, wobei
- das Polymer A mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen;
 - das Polymer B mindestens drei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom aufweist, und wobei das Polymer A und/oder das Polymer B
 - im Backbone mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder einem Polyesterpolyol stammendes Segment; und
 - mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe

aufweisen und wobei während der Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

- 18.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch Vernetzung eines in einem wässrigen Medium dispergierten Polymeren A und eines Polymeren B, wobei
- das Polymer A mindestens drei verkappte NCO-Gruppen;
 - das Polymer B mindestens zwei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom
- aufweist, und wobei das Polymer A und/oder das Polymer B
- im Backbone mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder einem Polyesterpolyol stammendes Segment; und
 - mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe
- aufweisen und wobei während der Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.
- 19.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch Vernetzung eines in einem wässrigen Medium dispergierten Polymeren A mit einem Polyamin, wobei
- das Polymer A mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen;
 - das Polyamin mindestens drei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom
- aufweisen, und wobei das Polymer
- im Backbone mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder einem Polyesterpolyol stammendes Segment; und
 - mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe
- aufweist und wobei während der Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.
- 20.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch Vernetzung eines in einem wässrigen Medium dispergierten Polymeren A mit einem Polyamin, wobei
- das Polymer A mindestens drei verkappte NCO-Gruppen;
 - das Polyamin mindestens zwei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom
- aufweisen, und wobei das Polymer
- im Backbone mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder einem Polyesterpolyol stammendes Segment; und
 - mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe

aufweist und wobei während der Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

- 21.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polymers A und/oder des Polymers B bei höchstens 10.000, vorzugsweise zwischen 2.000 und 8.000, liegt.
- 22.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer A zusätzlich zwei nicht verkappte NCO-Gruppen enthält und dass das Polymer A vor der Vernetzung mit dem Polymer B bzw. Polyamin mit einem Diamin und/oder Polyamin kettenverlängert wird.
- 23.) Mikrogeldispersion nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Diamin bzw. Polyamin mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist.
- 24.) Mikrogeldispersion nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Anionenbildung befähigte Gruppe ausschließlich aus dem Diamin bzw. Polyamin stammt.
- 25.) Mikrogeldispersion nach Anspruch 24 dadurch gekennzeichnet, dass die zur Anionenbildung befähigte Gruppe eine Sulfonsäuregruppe ist.
- 26.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass pro 8.000 zahlenmittlere Molgewichtseinheiten mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe vorhanden ist.
- 27.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch Vernetzung eines in einem wässrigen Medium dispergierten Polymeren B mit einem verkappten Polyisocyanat, wobei
 - das verkappte Isocyanat in Wasser nicht dispergierbar ist und mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen aufweist;
 - das Polymer B mindestens drei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom aufweist, und wobei das Polymer B
 - im Backbone mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder einem Polyesterpolyol stammendes Segment; und
 - mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppeaufweist und wobei während der Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

- 28.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch Vernetzung eines in einem wässrigen Medium dispergierten Polymeren B mit einem verkappten Polyisocyanat, wobei
- das verkappte Isocyanat in Wasser nicht dispergierbar ist und mindestens drei verkappte NCO-Gruppen aufweist;
 - das Polymer B mindestens zwei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom aufweist,
- und wobei das Polymer B
- im Backbone mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder einem Polyesterpolyol stammendes Segment; und
 - mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe
- aufweist und wobei während der Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.
- 29.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung in Gegenwart eines zusätzlichen Polymeren C mit einer OH-Zahl zwischen 30 und 400 und einer Säurezahl zwischen 1 und 150 durchgeführt wird, ausgewählt aus der Gruppe der Polyacrylate, Polyester und Polyurethane.
- 30.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung zusammen mit einer Emulsionspolymerisation mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Monomerverbindung durchgeführt wird, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.
- 31.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Vernetzung stammende Reaktionsmischung anschließend einer Emulsionspolymerisation mindestens einer Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, und insbesondere mindestens eine Hydroxylgruppe aufweist, unterzogen wird.
- 32.) Mikrogeldispersion nach Anspruch 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation in Gegenwart zusätzlich mindestens einer Monomerverbindung ohne Hydroxylgruppen durchgeführt wird, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.
- 33.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer A und/oder B

- ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mehr als 800;
- eine Säurezahl zwischen 10 und 70 mg KOH/g; aufweist.

- 34.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass das Diol bzw. Polyol 2 bis 36 Kohlenstoffatome aufweist und vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe von Trimethylolpropanmonoallylether, Di-Trimethylolpropan und hydroxylierten Fettsäureverbindungen.
- 35.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterpolyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 200 und 6.000, eine OH-Zahl zwischen 20 und 550 und eine Säurezahl kleiner 5 aufweist.
- 36.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus Dimethylolpropionsäure und/oder 9,10-Dihydroxystearinsäure stammt.
- 37.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus einem Polyesterpolyol stammt, das im statistischen Mittel mindestens eine freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist, die aus Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Dimethylolpropionäure oder Dihydroxystearinsäure stammt.
- 38.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Gruppen des Polymers mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen aktiven Wasserstoffatom aus einem Di- oder Polyamin, insbesondere aus 2-Methyldiaminopentan-, Ethylendiamin-, N,N-Diethylentriamin-, Adipinsäurebishydrazid- oder Hydrazinsegment stammt.
- 39.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass die verkappten NCO-Gruppen gleich oder verschieden sind und aus der Umsetzung eines Diisocyanats wie TMXDI (m-Tetramethylxylylendiisocyanat), 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Hexamethylenendiisocyanat (HMDI, 1,6-Diisocyanatohexan, Desmodur H), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CHDI, trans,-trans-1,4-Diisocyanatocyclohexan) und/oder aus aliphatischen Triisocyanaten wie N-Isocyanatohexylaminocarbonyl-N,N'-bis(isocyanatohexyl)harnstoff (Desmodur N), 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300), 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(5-isocyanato-1,3,3-tri-

methylcyclohexylmethyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur Z4370) mit einem Ver-
kappungsmittel, insbesondere mit Methylethylketoxim, stammen.

- 40.) Emulgatorfreie und acrylatmodifizierte Mikrogeldispersion, erhältlich durch Emulsionspolymerisation mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Monomerverbindung (A), die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, in Gegenwart einer wässrigen Dispersion eines Polymers (B), letzteres enthaltend
- mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen;
 - im Backbone des Präpolymers mindestens ein aus einem Diol, Polyol, Polyether und/oder Polyesterpolyol stammendes Segment; und
 - mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe,
- wobei während der Emulsionspolymerisation die Hydroxylgruppen der Monomerverbindung (A) mit den verkappten NCO-Gruppen des Polymers (B) unter Bildung von Urethanbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.
- 41.) Mikrogeldispersion nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation zusätzlich in Gegenwart mindestens einer hydroxylgruppenfreien Monomerverbindung (C) durchgeführt wird, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.
- 42.) Mikrogeldispersion nach Anspruch 40 oder 41, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines zusätzlichen Polymeren (D) mit einer OH-Zahl zwischen 30 und 400 und einer Säurezahl zwischen 1 und 150 durchgeführt wird, ausgewählt aus der Gruppe der Polyacrylate, Polyester und Polyurethane.
- 43.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 40 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Emulsionspolymerisation stammende Reaktionsmischung anschließend einer weiteren Emulsionspolymerisation mit mindestens einer Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, und insbesondere mindestens eine Hydroxylgruppe aufweist, unterzogen wird.
- 44.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 40 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Emulsionspolymerisation in Gegenwart zusätzlich mindestens einer Monomerverbindung ohne Hydroxylgruppen durchgeführt wird, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.
- 45.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 40 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer (B)
- ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mehr als 800;

- eine Säurezahl zwischen 20 und 150 mg KOH/g; aufweist.
- 46.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 40 bis 45, dadurch gekennzeichnet, dass das Diol bzw. Polyol 2 bis 36 Kohlenstoffatome aufweist und vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe von Trimethylolpropanmonoallylether, Di-Trimethylolpropan und hydroxylierte Fettsäureverbindungen.
- 47.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 40 bis 46, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterpolyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 200 und 6.000, eine OH-Zahl zwischen 20 und 550 und eine Säurezahl kleiner 5 aufweist.
- 48.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 40 bis 47, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus Dimethylolpropionsäure und/oder 9,10-Dihydroxystearinsäure stammt.
- 49.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 40 bis 48, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus einem Polyesterpolyol stammt, das im statistischen Mittel mindestens eine freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist, die aus Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Dimethylolpropionäure oder Dihydroxystearinsäure stammt.
- 50.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 40 bis 49, dadurch gekennzeichnet, dass die verkappten NCO-Gruppen gleich oder verschieden sind und aus der Umsetzung eines Diisocyanats wie TMXDI (m-Tetramethylxylylendiisocyanat), 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Hexamethylen-diisocyanat (HMDI, 1,6-Diisocyanatohexan, Desmodur H), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CHDI, trans,-trans-1,4-Diisocyanatocyclohexan) und/oder aus aliphatischen Triisocyanaten wie N-Isocyanatohexylaminocarbonyl-N,N'-bis-(isocyanatohexyl)harnstoff (Desmodur N), 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)-hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300), 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexylmethyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur Z4370) mit einem Verkapfungsmittel, insbesondere mit Methylethylketoxim, stammen.
- 51.) Mikrogeldispersion nach einem der Ansprüche 40 bis 50, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polymers (B) bei höchstens 10.000, vorzugsweise zwischen 1.000 und 8.000, liegt.

- 52.) Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mikrogel eine Säurezahl zwischen 10 und 50 mg KOH/g, insbesondere zwischen 10 und 30 mg KOH/g, aufweist.
- 53.) Verwendung einer Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, insbesondere in der Automobilindustrie.
- 54.) Verwendung nach Anspruch 53 zur Herstellung eines Basislacks.
- 55.) Verwendung nach Anspruch 53 oder 54, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Mikrogel, bezogen auf den Festkörper der daraus erhältlichen Schicht, zwischen 20 und 85 %, vorzugsweise zwischen 20 und 65 %, liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/D/03/03418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/34 C08G18/42 C08G18/62
 C08G18/66 C08G18/67 C08G18/76 C08G18/80 C08F290/14
 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 48 030 A (BAYER AG) 26 June 1997 (1997-06-26) page 2, line 13 -page 3, line 39 examples 1-3	1-5, 12
A	WO 00 63266 A (HILLE HANS DIETER ;MUELLER HORST (DE); PPG IND LACKE GMBH (DE)) 26 October 2000 (2000-10-26) cited in the application page 4, paragraph 3 -page 6, paragraph 2 page 24, paragraph 3 -page 25, paragraph 1	40-55
A	DE 36 06 513 A (BASF LACKE & FARBEN) 3 September 1987 (1987-09-03) cited in the application column 5, line 41 -column 7, line 43 -/--	1-39

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 2004

Date of mailing of the international search report

04/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 93/03418

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 802 244 A (BASF LACKE & FARBEN) 22 October 1997 (1997-10-22) page 3, line 26 -page 4, line 24 page 7, line 50 -page 8, line 52; table 1 -----	1-55

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/03418

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19548030	A	26-06-1997	DE 19548030 A1	26-06-1997
			AT 197056 T	15-11-2000
			CA 2193031 A1	22-06-1997
			DE 59606024 D1	23-11-2000
			EP 0784097 A1	16-07-1997
			ES 2152478 T3	01-02-2001
			US 5738912 A	14-04-1998
WO 0063266	A	26-10-2000	DE 19918132 A1	02-11-2000
			DE 19918135 A1	26-10-2000
			DE 19918134 A1	26-10-2000
			AT 255608 T	15-12-2003
			AU 5207500 A	02-11-2000
			BR 0009915 A	08-01-2002
			CA 2370350 A1	26-10-2000
			CN 1357015 T	03-07-2002
			WO 0063266 A2	26-10-2000
			DE 50004651 D1	15-01-2004
			EP 1173491 A2	23-01-2002
			JP 2002542351 T	10-12-2002
			PL 351144 A1	24-03-2003
			US 6538059 B1	25-03-2003
DE 3606513	A	03-09-1987	DE 3606513 A1	03-09-1987
			AT 68006 T	15-10-1991
			BR 8707619 A	14-03-1989
			CA 1306322 C	11-08-1992
			DE 3773407 D1	07-11-1991
			WO 8705306 A1	11-09-1987
			EP 0234362 A1	02-09-1987
			EP 0297096 A1	04-01-1989
			ES 2026468 T3	01-05-1992
			JP 2541593 B2	09-10-1996
			JP 1501799 T	22-06-1989
			US 5075372 A	24-12-1991
EP 0802244	A	22-10-1997	DE 19615494 A1	23-10-1997
			EP 0802244 A1	22-10-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/D/03/03418

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGESTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/34 C08G18/42 C08G18/62
C08G18/66 C08G18/67 C08G18/76 C08G18/80 C08F290/14
C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08F C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 48 030 A (BAYER AG) 26. Juni 1997 (1997-06-26) Seite 2, Zeile 13 -Seite 3, Zeile 39 Beispiele 1-3	1-5, 12
A	WO 00 63266 A (HILLE HANS DIETER ;MUELLER HORST (DE); PPG IND LACKE GMBH (DE)) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Absatz 3 -Seite 6, Absatz 2 Seite 24, Absatz 3 -Seite 25, Absatz 1	40-55
A	DE 36 06 513 A (BASF LACKE & FARBEN) 3. September 1987 (1987-09-03) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeile 41 -Spalte 7, Zeile 43	1-39

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEFÜHRTE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 802 244 A (BASF LACKE & FARBEN) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) Seite 3, Zeile 26 -Seite 4, Zeile 24 Seite 7, Zeile 50 -Seite 8, Zeile 52; Tabelle 1 -----	1-55

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akkordzeichen

PCT/DE 03/03418

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19548030 A	26-06-1997	DE 19548030 A1	26-06-1997
		AT 197056 T	15-11-2000
		CA 2193031 A1	22-06-1997
		DE 59606024 D1	23-11-2000
		EP 0784097 A1	16-07-1997
		ES 2152478 T3	01-02-2001
		US 5738912 A	14-04-1998
WO 0063266 A	26-10-2000	DE 19918132 A1	02-11-2000
		DE 19918135 A1	26-10-2000
		DE 19918134 A1	26-10-2000
		AT 255608 T	15-12-2003
		AU 5207500 A	02-11-2000
		BR 0009915 A	08-01-2002
		CA 2370350 A1	26-10-2000
		CN 1357015 T	03-07-2002
		WO 0063266 A2	26-10-2000
		DE 50004651 D1	15-01-2004
		EP 1173491 A2	23-01-2002
		JP 2002542351 T	10-12-2002
		PL 351144 A1	24-03-2003
		US 6538059 B1	25-03-2003
DE 3606513 A	03-09-1987	DE 3606513 A1	03-09-1987
		AT 68006 T	15-10-1991
		BR 8707619 A	14-03-1989
		CA 1306322 C	11-08-1992
		DE 3773407 D1	07-11-1991
		WO 8705306 A1	11-09-1987
		EP 0234362 A1	02-09-1987
		EP 0297096 A1	04-01-1989
		ES 2026468 T3	01-05-1992
		JP 2541593 B2	09-10-1996
		JP 1501799 T	22-06-1989
		US 5075372 A	24-12-1991
EP 0802244 A	22-10-1997	DE 19615494 A1	23-10-1997
		EP 0802244 A1	22-10-1997